

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE D'INGÉNIEUR-DOCTEUR

PAR

Claude CHACHATY

PREMIÈRE THÈSE

Recherches sur la polymérisation du Formaldehyde
et de l'Acetaldehyde
amorcée par les radiations ionisantes

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 14 Mai 1962 devant la Commission d'Examen

Mlle CAUCHOIS

Président

MM. CHAMPETIER

MAGAT

HAISSINSKY

} Examinateurs

121/21
BIBLIOTHECA
M. OMNI

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE D'INGÉNIEUR-DOCTEUR

PAR

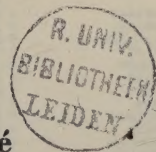
Claude CHACHATY

PREMIÈRE THÈSE

Recherches sur la polymérisation du Formaldehyde
et de l'Acetaldehyde
amorcée par les radiations ionisantes

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté



Soutenues le 14 Mai 1962 devant la Commission d'Examen

Mlle CAUCHOIS

Président

MM. CHAMPETIER

MAGAT

HAISSINSKY

} Examinateurs

PROFESSEURS

Doyen M. ZAMANSKY

G. JULIA	T Analyse supérieure et	LEDSER	T Chimie biologique
DE BROGLIE	T Algèbre supérieure	Mme DUBREIL	T Mathém. (Agrégation)
PRENANT	T Théories physiques	Mme LELONG	T Mathématiques (E.N.S.)
GRASSE	T Anatomie et Histologie comparées	BELLAIR	T Géologie (S.P.C.N.)
	T Evolution des êtres	COTTE	T Physique électricité
PREVOST	organisés	DUBOIS J.E.	T Chimie organique
CHAUDRON	T Chimie organique	LAMOTTE	T Zoologie (E.N.S.)
WYART	T Chimie appliquée	MICHEL A.	T Chimie Minérale (Orsay)
TEISSIER	T Minéralogie et Cristal.	OLMER	T Énergétique générale
MANGENOT	T Zoologie	ROUAULT	T Électricité (Orsay)
AUGER	T Biologie Vég. (Orsay)	GAUTHIER	T Mécanique appliquée
	T Physique quantique et	BACHEWITZ	T Chimie Physique
	Relativité	BROSSEL	T Physique atomique
MONNIER	T Physiologie Générale	BUSER	T Physiologie comparée
PIVETEAU	T Paléontologie	CAMUS	T Physiologie Vég. BMPV
ROCARD	T Physique (E.N.S.)	CASTAING	T Physique (Orsay)
CARTAN	T Mathématiques (E.N.S.)	CURIEN	T Minéral et Cristallog.
LAFFITTE	T Chimie générale	MOYSE	T Physiologie Vég. (Orsay)
FAVARD	T Géométrie supérieure	NOIROT	T Evolution des Etres Org.
COULOMB	T Physique du Globe	PANNETIER	T Chimie générale (Orsay)
Mlle COUSIN	T Biologie Animale (SPCN)	POSSOMPES	T Zoologie
CHRETIEN	T Chimie minérale	PULLMANN	T Chimie théorique
DRACH	T Zoologie	TEILLAC	T Physique Nucl. et Radio-
KASTLER	T Physique (E.N.S.)		activité
EPHROSSI	T Génétique	TONNELAT	T Biologie Physico-chim.
RIVIERE	T Géologie SPCN et sédim.	VILLE	T Econométrie
GAUTHIERET	T Biologie Vég. (P.C.B.)	WILLEMART	T Chimie (P.C.B.)
LUCAS R.	T Recherches Physiques	DODE	T Chimie (Orsay)
THOMAS A.	T Biologie cellulaire	FREYMANN	T Recherches Physiques
ARNULF	T Optique appliquée.	GUINOCHE	T Biol. Vég. SPCN (Orsay)
MORAND	T Physique Enseignement	ROLLET	T Chimie (P.C.B.)
SOLEILLET	T Physique (P.C.B.)	Mlle JOSIEH	T Chimie S.P.C.N.
FORTIER	T Mécanique exp. des Fluides	CHEVALLEY	T Géométrie algébrique et
DANJON	T Astronomie		théorie des groupes
PETIT	T Biologie maritime	ARNOULT	T Electronique (Orsay)
QUENEY	T Météorologie et dynamique	CHAPELLE	T Physique (Orsay)
	atmosphérique	DELANGE	T Mathématiques (Orsay)
GALLIEN	T Embryologie	DENY	T Mathématiques Gén. Orsay
EICHORN	T Botanique	GERMAIN	T Mécan. théor. des fluides
DE-CUGNAC	T Biologie Végétale (SPCN)	LUCAS G.	T Géologie
Mlle CAUCHOIS	T Chimie Physique	ALLARD	T Chimie Physique
THELLIER	T Physique du Globe	BERTHELOT	T Phys. Fondamentale des
L'HÉRIETIER	T Biologie Générale (Orsay)		Hautes Energies (Orsay)
GRIVET	T Radioélectricité (Orsay)	BRICART	T Météorologie et phys. de
PONCIN	T Mécanique Générale		l'Atmosphère.
DUBREIL	T Arithmétique et théorie	Mme ALBE-FESSARD	T Psychophysiology
	des Nombres	FRIEDEL	Physique des Solides (Ors)
QUELET	T Chimie Organique	M. JULIA	Etudes des Moléculaires
CAGNIARD	T Géophysique appliquée	LENDER	naturelles complexes
CHAMPETIER	T Chimie macromoléculaire	MAGAT	T Biol. Animale (SPCN) Orsay
CUVILLIER	T Micropaléontologie		Physico-chimie des rayonnements
JUNG	T Pétrographie	Mlle QUINTIN	T Electrochimie
TRILLAT	T Microscopie et diffrac-	MONOD	T Chimie du métabolisme
	tion électronique	BENOIT	T Physiol. Anim. (Orsay)
WIEMANN	T Chimie organique et struc.	DE POSSEL	T Analyse numérique
JACQUINOT	T Spectroscopie et physique	CHARLOT	T Chimie analytique
	céleste (Orsay)	HAISSINSKY	T Radiochimie
VASSY	T Physique de l'atmosphère	LEMER	T Physiol. Vég. BMPV (Orsay)
DESTOUCHES	T Théories Physiques	GUERIN	T Chimie M.P.C. (Orsay)
AMIEL	T Chimie générale	CHATELET M.	T Chimie (P.C.B.)
HOCART	T Minéralogie et Cristallog.	JEAN	T Physique Nucléaire (Orsay)
J.P. MATHIEU	T Physique (Optique)	MATTLER	T Physique S.P.C.N.
COUTEAUX	T Biologie animale (P.C.B.)	MICHEL L.	Phys. Théor. des Htes
MAY	T Zoologie (Orsay)		Energies (Orsay)
CHOUQUET	T Théorie des fonctions et	BERGERARD	T Zoologie (Orsay)
	Topologie	BERTIN	T Electronique (Orsay)
FELDMANN	T Biologie Végétale marine	BOUSSIÈRES	T Chimie des Radioéléments
GUINIER	T Physique des Solides (Orsay)		(Orsay)
JOST	T Physiologie comparée	Mme COUTURE	T Thermodynamique et Méc.
FORTET	T Calcul des Probabilités et		Physique
	Physique mathématique	ELLENBERGER	T Géologie appl. s/le terr.
SCHWARTZ	T Calcul diff. et Intégral	FRANC	T Biol. Animale (P.C.B.)
CHOUARD	T Physiologie Végétale	SCHNELL	T Botanique tropicale (Orsay)
MALAVARD	T Aviation (Techn. Aéronaut.)	STOLKOWSKI	T Physiologie générale
BELOT	T Calcul diff. et intégral	ACHER	T Chimie Biol. (Orsay)
NORMANT	T Synthèse organique générale	BAUDONT	T Biologie animale P.C.B.
BENARD	T Chimie Minérale	BEAUMONT	T Biologie animale SPCN
BUVAT	T Botanique (E.N.S.)	BLAMONT	T Géophysique ionosphère
DUGUE	T Statistiques Mathématiques	BOURREAU	T Botanique
SOULAIRAC	T Psychophysiology	CURIE D.	Physique (M.G.P.)
ULRICH	T Physiologie Végétale	DURAND-DELGA	T Géologie
MARECHAL	T Optique théorique et Appl.	FREON	T Chimie organique (Orsay)
KIRRMANN	T Théories Chimiques	HELLER	T Physiologie végétale
CHADEFAUD	T Botanique	TORTRAT	T Calcul des Probabilités
Mlle LE BRETON	T Physiologie de la nutri.	CALLEUX	T Géologie (S.P.C.N.)
SALEM	T Mathématiques générales	MAGNAN	T Physique (S.P.C.N.)
LELONG	T Applic. de l'analyse à la	DAUDEL	T Mécanique ondulatoire
	géométrie		appl. à la Chim. Théor.
DEVILLERS	T Anatomie et Histologie Comp.	Mlle FOURCHOY	et à la Phys. Nucléaire
EHRESMANN	T Topologie Algébrique	Mme CHOQUET-BRUHAT	T Biol. Végétale (SPCN)
FRANCON	T Physique (S.P.C.N.)		T Méc. Analytique
GLANGEAUD	T Géographie phys. et	Mlle VEIL	et Méc. céleste
	Géologie dynamique	LOUFF	T Physiologie Générale
GODEMENT	T Mathématiques (M.P.C.)	SIESTRUNK	T Microbiologie
PISOT	T Tech. Mathém. de la Phys.	LACOMBE	T Mécan. Phys. et Expérim.
ROCH	T Géologie	BROCHARD	T Métallurg. des métaux Nucl.
SCHATZMAN	T Astrophysique	CABANNES	T Physique P.C.B. (Orsay)
TERMIER	T Paléontologie stratig.	LESIEUR	T Mécanique générale
ZAMANSKY	T Mathématiques générales	MAZET	T Mathématiques MPC (Orsay)
LENNUIER	T Physique (M.G.P.)	CAIRE	T Mécanique générale (Orsay)
RIET	T Génétique (Orsay)		Géographie phys. et Géol.
ROUTHIER	T Géologie appliquée	COMOLET	Dynamique
Mme TONNELAT	T Physique Théorique	CORABEUF	T Mécanique des Fluides
DDCMER	T Mathématiques (M.P.C.)	DELLOUE	T Physiologie Animale
SOUCHAY	T Chimie générale	GORENFLOT	T Physique de l'Exosphère
AIGRAIN	T Electrotechnique gén.	HOULLON	T Botanique II (Orsay)
BRUSSET	T Chimie systématique	JULLIEN J.	T Biologie Animale P.C.B.
M. LEVY	T Physique théorique des	MALGRANGE	T Chimie P.C.B.
	hautes énergies (Orsay)	OLIVIER	T Tech. Math. de la Phys.
Mme CHADX	T Chimie biologique	NOZERAN	T Antropologie
Mlle HUREL-PY	T Biologie Végétale (PCB)	BLANC-LAPIERRE	T Botanique II (Orsay)
PIAUX	T Chimie (M.P.C.)		Physique EN'S. (Orsay)
BRUN	T Mécan. théorique des		
	Fluides		

A ma femme

A ma fille

Je prie respectueusement Mademoiselle Cauchois, Directeur du Laboratoire de Chimie Physique, d'accepter mes remerciements pour m'avoir accueilli dans son laboratoire.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à Monsieur le Professeur Magat, qui a dirigé ce travail, pour l'intérêt constant qu'il a bien voulu témoigner à mes recherches et pour ses précieux conseils.

J'adresse mes remerciements sincères à Monsieur Ter-Minassian, qui m'a guidé au début de ces recherches, ainsi qu'à Madame Marx, à MM. Bensasson et Dworkin avec qui j'ai eu l'occasion de travailler.

SOMMAIRE

	Pages
CHAPITRE I - GENERALITES	9
I - INTRODUCTION	9
II - GENERALITES SUR LA POLYMERISATION DES ALDEHYDES	9
III - GENERALITES SUR LES POLYMERISATIONS RADIOCHIMIQUES	14
IV - POLYMERISATIONS EN PHASE SOLIDE	17
CHAPITRE II - CONDITIONS EXPERIMENTALES	19
I - FORMALDEHYDE	19
1/ Préparation du monomère	19
2/ Mesure des taux de conversion	20
3/ Mesure des masses moléculaires	20
II - ACETALDEHYDE	22
1/ Préparation du monomère	22
2/ Mesure des taux de conversion	22
3/ Mesure des masses moléculaires	23
III - SOURCES DE RAYONNEMENT	24
IV - CRYOSTATS	24
CHAPITRE III - POLYMERISATION DU FORMALDEHYDE	27
I - POLYMERISATION A L'ETAT SOLIDE	27
1/ Analyse thermique	27
2/ Mesure des taux de conversion	39
3/ Résonance paramagnétique électronique	44
II - POLYMERISATION EN PHASE LIQUIDE	52
III - MASSES MOLECULAIRES	57
IV - DISCUSSION GENERALE DES RESULTATS	58
CHAPITRE IV - POLYMERISATION DE L'ACETALDEHYDE	61
I - POLYMERISATION A L'ETAT SOLIDE	61
1/ Analyse thermique	61
2/ Taux de conversion	64
3/ Résonance paramagnétique électronique	78
4/ Discussion générale des résultats	82
II - POLYMERISATION A L'ETAT LIQUIDE	83

	Pages
CHAPITRE V - PROPRIETES DES POLYMERES	87
I - SPECTRES INFRA-ROUGES	87
II - DIAGRAMMES DE RAYONS X	89
III - DECOMPOSITION THERMIQUE DU POLYFORMALDEHYDE	89
CONCLUSION	93
BIBLIOGRAPHIE	95

CHAPITRE I

GÉNÉRALITÉS

1 - INTRODUCTION -

Les premières études sur la polymérisation amorcée par les rayonnements ionisants ont été effectuées sur les principaux monomères à double liaison $C=C$ tels que le styrolène, l'acétate de vinyle, le méthacrylate de méthyle [1, 2] etc.

La polymérisation de ces monomères par les catalyseurs usuels faisait déjà l'objet de nombreuses études cinétiques qui ont permis d'établir les lois générales des polymérisations radicalaires et ioniques [3, 4, 6].

En comparant les résultats de la polymérisation radiochimique à ceux de la polymérisation photochimique ou catalytique, il a été possible de les interpréter dans un assez grand nombre de cas [7 à 11].

La polymérisation des aldéhydes a suscité un nombre de travaux relativement moins important, peut-être en raison de plus grandes difficultés expérimentales et d'applications pratiques moins nombreuses.

Parmi ces travaux, il convient de rappeler ceux de Staudinger et de ses collaborateurs [12] sur la polymérisation du formaldéhyde qui constituent une des bases de la Chimie Macromoléculaire, ainsi que la découverte en 1936 par Letort [13] et Travers [14] de la polymérisation de l'acétaldéhyde à son point de fusion ($-123^{\circ},5$), un des premiers exemples de polymérisation aux très basses températures.

L'action des rayonnements ionisants sur le formaldéhyde et l'acétaldéhyde en phase gazeuse a été étudiée en 1931 par Patrick et Lennan [15].

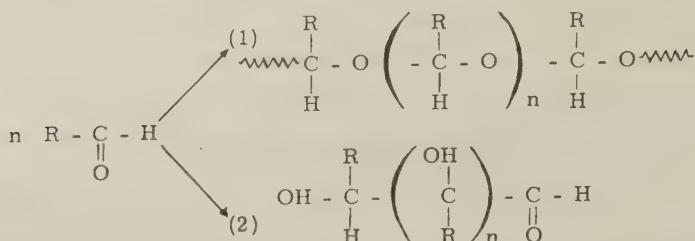
Il n'est pas certain que les produits non volatils, qu'ils ont obtenu par irradiation, soient de véritables polymères de ces aldéhydes [16].

Ce n'est qu'en 1958 que la polymérisation du formaldéhyde amorcée par les radiations ionisantes a été de nouveau étudiée, cette fois-ci en phase condensée et à basses températures, par M. Ter-Minassian. Le présent travail constitue la suite de cette étude préliminaire et a été étendu par la suite à l'acétaldéhyde.

2 - GENERALITES SUR LA POLYMERISATION DES ALDEHYDES -

Avant d'entreprendre l'exposé des résultats que nous avons obtenus sur la polymérisation radiochimique du formaldéhyde et de l'acétaldéhyde, nous rappellerons quelques points caractéristiques de la polymérisation des aldéhydes.

Les aldéhydes possèdent deux formes polymères :



La réaction (2) ne semble bien connue que pour le formaldéhyde et conduit aux polysaccharides, elle s'apparente à la réaction d'aldolisation [17] et ne se produit qu'en solution aqueuse et en présence de bases [18, 19].

La réaction (1) correspond à l'ouverture de la double liaison $\text{C} = \text{O}$ avec formation de polyacétals et peut se produire en milieu anhydre.

Les polymères que nous avons obtenus sont du type polyacétal comme nous le prouverons plus loin.

Nous allons examiner les principaux modes d'initiation de la polymérisation du formaldéhyde et de l'acétaldéhyde selon la réaction (1).

Formaldéhyde.

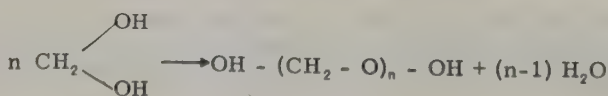
Le formaldéhyde se distingue parmi tous les monomères connus par sa très grande aptitude à se polymériser, même à basse température.

Le tableau suivant donne une idée de la variété des catalyseurs capables d'initier cette réaction [20, 21].

Tableau I

Nature des catalyseurs		Réaction	Références
Anio- niques	Amines, Phosphines, Arsines	$\text{A}^- + \text{CH}_2 = \text{O} \longrightarrow$	[12, 22]
	Stibines, bases minérales	ACH_2O^-	
	Organométalliques, métaux carbonyle	$\text{ACH}_2\text{O}^- + \text{CH}_2\text{O} \longrightarrow \text{A}-\text{CH}_2\text{O}-\text{CH}_2\text{O}^-$ etc.	[23, 24, 25]
Catio- niques	Acides organiques et minéraux	$\text{B}^+ + \text{O} = \text{CH} \longrightarrow \text{B}-\text{OCH}_2^+$	
	Catalyseurs Friedel-Craft (BF_3 , AlCl_3 , SnCl_4 etc.)	$\text{B}-\text{OCH}_2^+ + \text{O} = \text{CH}_2 \longrightarrow$ $\text{B}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2^+$ etc.	[12, 26]

En solution aqueuse, le formaldéhyde s'hydrate et le méthylène glycol ainsi formé peut se polycondenser en donnant du polyoxyméthylène [17] :



avec $n \sim 100$.

Il n'existe que très peu d'études cinétiques sur la polymérisation du formaldéhyde. Nous citerons pour mémoire les travaux de Lobéring et coll. [27], Carruthers et Norrish [26], Bevington et Norrish [28] et tout récemment de Machacek et coll. [29].

La polymérisation anionique du formaldéhyde présente un intérêt particulier puisqu'elle conduit à une résine thermoplastique récemment mise au point : le Delrin [20].

En absence de catalyseur ajouté volontairement, le formaldéhyde se polymérise en masse dès -80° (Staudinger et coll. [12]) en donnant un polymère de très haute masse moléculaire : l'eu-polyoxyméthylène.

Le mécanisme de cette réaction n'est pas connu jusqu'à présent. Il semble que l'on ne puisse éviter cette réaction, à température ordinaire, quelles que soient les précautions prises pour purifier le monomère.

A basse température cependant l'oxygène [12] et l'hydroquinone [30] retardent la polymérisation "spontanée" du formaldéhyde, ce qui peut faire penser que le mécanisme est radicalaire par analogie avec la polymérisation thermique bien connue de certains monomères vinyliques [31].

La possibilité d'une polymérisation radicalaire du formaldéhyde est contestée [20]. En fait, il est assez difficile de mettre en évidence une réaction amorcée par la décomposition thermique des catalyseurs tels que les peroxydes ou les composés azoïques. Ces catalyseurs ont une énergie d'activation de décomposition de 20 à 30 Kc./mole et ne seront donc utilisables qu'à des températures égales ou supérieures à la température ambiante.

Or, dès zéro degré environ, la polymérisation du formaldéhyde, même en absence de catalyseur, procède avec une extrême rapidité ainsi que le montre une expérience d'analyse thermique représentée sur la figure 1.

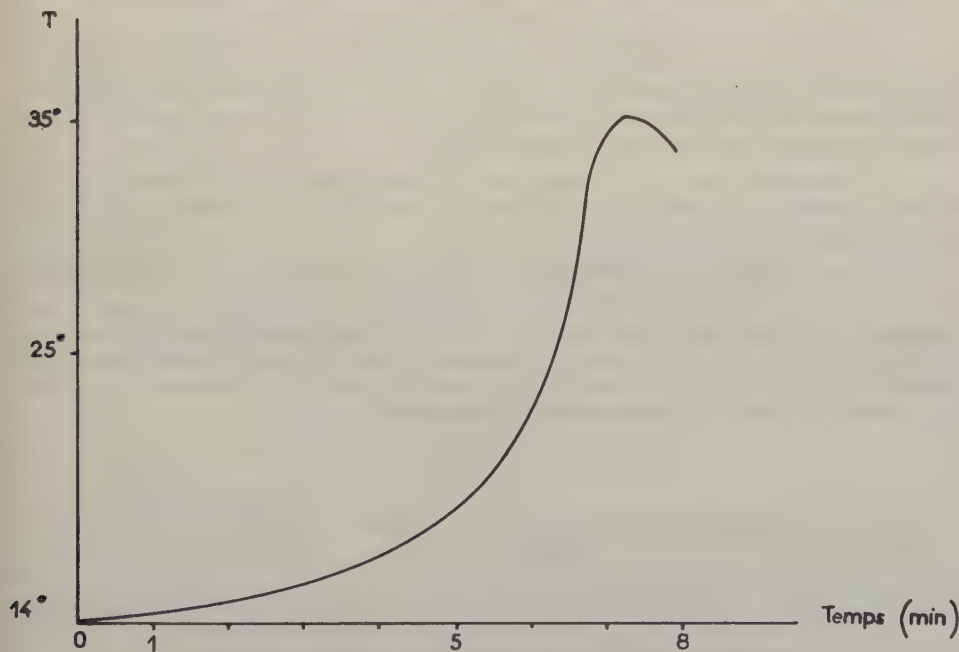


Figure 1 - Polymérisation thermique du formaldéhyde.

Si par contre les radicaux sont produits par photolyse d'un catalyseur ou du monomère lui-même, c'est-à-dire sans énergie d'activation, il peut y avoir amorçage d'une réaction radicalaire, même à basses températures.

C'est ainsi que Okamura et coll. [32, 33] ont polymérisé le formaldéhyde par irradiation ultra-violette à basse température en présence de différents catalyseurs. Cette réaction est inhibée par le diphényl-picryl-hydrazyl [32], l'hydroquinone [32] et l'oxygène [33], ce qui prouve bien son caractère radicalaire.

Signalons que le formaldéhyde possède un trimère cyclique, le trioxane, pouvant se polymériser en donnant le polyoxyméthylène linéaire par action de catalyseurs cationiques tels que BF_3 [34] ou par action des rayonnements ionisants [35].

Acétaldéhyde.

L'acétaldéhyde possède lui aussi une grande aptitude à se polymériser.

Sous l'action des acides minéraux il donne, à température ordinaire, un trimère cyclique, le paralaldéhyde ; au-dessous de 0°C il se forme le tétra ou hexamère cyclique, le métaldéhyde [16].

Les hauts polymères de l'acétaldéhyde ont été obtenus pour la première fois par fusion du monomère à $-123^\circ,5$, comme déjà signalé. De nombreux travaux ont été consacrés à cette réaction [13, 14, 36 à 44], principalement par Letort et coll. Les plus récents ont démontré que la polymérisation s'effectue lors de la fusion [44] et non lors de la solidification, comme on le croyait primitivement. Le mécanisme de cette réaction est cationique et le catalyseur est l'acide péracétique [42] contenu à l'état de traces dans le monomère.

Les autres acides organiques initient également la polymérisation, mais uniquement au point de fusion [42]. Par contre les acides minéraux [42, 45], les catalyseurs Friedel-Craft [42, 45], l'alumine [46, 47], ainsi que d'autres oxydes minéraux [46, 47] provoquent la polymérisation non seulement au point de fusion, mais également en phase liquide.

La formation de hauts polymères de l'acétaldéhyde par polymérisation en phase liquide ne se produit qu'aux basses températures, du moins à pression ordinaire.

En effet, à température ordinaire, le polyacétaldéhyde se dépolymérise en régénérant le monomère [37, 48]. On peut donc prévoir qu'il existe une température critique au-dessus de laquelle la polymérisation ne peut plus se produire, parce que la vitesse de dépolymérisation devient supérieure à la vitesse de polymérisation. Cette température "plafond" T_c (Dainton et Ivin [49]) correspond à l'égalité entre ces deux vitesses :

$$A_p (m)^* (m) \exp \left(- \frac{E_p^*}{RT_c} \right) = A_d (m)^* \exp \left(- \frac{E_d^*}{RT_c} \right) \quad (1)$$

m = concentration en monomère ;

m^* = concentration en chaînes croissantes

A_p et E_p = facteur d'Arrhenius et énergie d'activation de polymérisation.

A_d et E_d = facteur d'Arrhenius et énergie d'activation de dépolymérisation.

E_d et E_p sont liés à l'enthalpie de polymérisation ΔH_{pol} par la relation :

$$E_d = E_p - \Delta H_{pol}. \quad (2)$$

des relations (1) et (2) on déduit :

$$T_c = \frac{\Delta H_{pol}}{R \log_e \frac{A_p}{A_d} (m)} \quad (3)$$

La température T_c est la température d'équilibre entre deux réactions inverses et par conséquent l'enthalpie libre de polymérisation ΔG_{pol} est nulle.

$$\Delta G_{pol.} = \Delta H_{pol} - T_c \Delta S_{pol.} = 0$$

$$T_c = \frac{\Delta H_{pol.}}{\Delta S_{pol.}} = \frac{\Delta H_{pol.}}{\Delta S_0 + R \log_e (m)} \quad (4)$$

ΔS_0 est l'entropie de polymérisation pour $(m) = 1$ mole/litre. En identifiant les relations (3) et (4) on déduit :

$$\Delta S_0 = R \log_e \frac{A_p}{A_d} \quad (5)$$

Pour des monomères à forte chaleur de polymérisation, comme le styrène (17,6 Kc/mole), T_c est de l'ordre de 300°C [49], pour le formaldéhyde à la pression de 1 Atm., T_c est de l'ordre de 130-140°C, ce qui correspond à $\Delta H_{pol.}$ égal à 12-13 Kc/mole [50].

La température plafond de polymérisation en masse de l'acétaldéhyde liquide paraît se situer entre - 40°C [42] et - 15°C [46], ce qui indique une faible chaleur de polymérisation que nous essaierons d'évaluer plus loin.

Il est probable que T_c varie avec le degré de polymérisation et la structure du polymère (cyclique ou linéaire) puisque le paraldehyde peut se former à température ordinaire, sans doute parce que :



La polymérisation s'effectue avec diminution de volume, l'équilibre monomère $\xrightleftharpoons[2]{1}$ polymère sera déplacé dans le sens 1 et par conséquent T_c augmentera par accroissement de pression. Ainsi Novak et Whalley [51] obtiennent de hauts polymères de l'acétaldéhyde à température ordinaire sous une pression de 9 000 atm.

Ces auteurs n'ont pas fait d'hypothèses sur le mécanisme de cette réaction, mais il est possible que l'acide peracétique (1), qui peut se décomposer à température ordinaire, joue cette fois-ci le rôle de catalyseur radicalaire.

Ces résultats sont à rapprocher de ceux obtenus avec le butyraldéhyde. Ce composé ne donne pas de hauts polymères à températures et pressions ordinaires, mais seulement sous forte pression (12 000 atm.) comme l'ont montré Conant, Peterson et Bridgman [52, 54].

Ces expériences ont été reprises récemment par Jouline, Gonikberg et Elianov [55, 60] qui ont montré que la réaction peut se produire en phase liquide sous 5 000 Atm., que sa vitesse est augmentée par addition de peroxyde de benzoyle, et que l'hydroquinone agit comme inhibiteur. Ces auteurs ont conclu que le mécanisme de la réaction est radicalaire [55].

Un tel résultat prouve une nouvelle fois que les aldéhydes se polymérisent aussi par ce mécanisme. La preuve certaine de l'existence d'un tel mécanisme reste à faire pour l'acétaldéhyde. Pour les raisons que nous venons de voir, cette réaction ne pourrait être amorcée à température et pression ordinaires par les catalyseurs radicalaires usuels.

De nombreux travaux ont été consacrés à la photolyse de l'acétaldéhyde en phase gazeuse et à température ordinaire. La formation de polymère est décrite dans certains de ces articles [57, 59] mais il n'a pas été identifié avec certitude. Selon Woolgar et Allmand [60], le seul polymère formé serait le paraldéhyde, son rendement augmentant avec la pression du monomère et la longueur d'onde utilisée ($\lambda = 2\,537, 2\,654, 3\,130\text{ \AA}$). Il est possible qu'il s'agisse cette fois-ci d'une polymérisation radicalaire étant donné le potentiel d'ionisation de l'acétaldéhyde, qui est 10,4 eV [61], alors que l'énergie du rayonnement est de 4 à 5 eV.

Contrairement à ce que l'on observe pour le formaldéhyde, les catalyseurs anioniques tels que les amines et les bases minérales ne polymérisent pas l'acétaldéhyde. Par contre divers composés organo-métalliques tels que le triéthyl-Aluminium, le butyl-Lithium, l'alcoolate de Sodium polymérisent l'acétaldéhyde et ses homologues supérieurs, à basses températures [62, 65] en donnant des polymères à fort taux de cristallinité, insolubles dans les solvants usuels, alors que le polyacétaldéhyde produit par catalyse cationique est un élastomère amorphe, soluble dans beaucoup de solvants organiques.

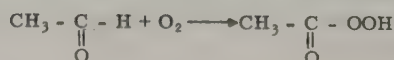
Ces quelques généralités expliquent pourquoi l'ensemble de nos expériences sur le formaldéhyde et l'acétaldéhyde a été réalisé à basses températures, généralement en dessous de -80°C .

3 - GENERALITES SUR LES POLYMERISATIONS RADIOCHIMIQUES -

L'action des rayonnements ionisants sur la matière donne lieu à la formation d'électrons, d'ions, de molécules excitées et de radicaux libres.

Les divers processus sont résumés par les schémas suivants [65] :

(1) Le monomère a été distillé en présence d'air [51], d'où formation probable d'acide péracétique :

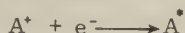


$A \xrightarrow{\gamma} A^* + e^-$ ionisation primaire

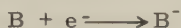
$A \xrightarrow{e^-} A^* + 2e^-$ ionisation secondaire

$A \xrightarrow{e^-} A^*$ excitation

Les électrons perdent leur énergie en provoquant des ionisations et excitations successives et lorsque leur énergie devient environ égale à 4 KT [66], ils peuvent être captés par un ion positif :



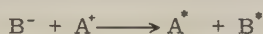
ou par une molécule neutre avec formation d'un ion négatif suivie ou non de la dissociation de cette molécule [67] :



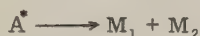
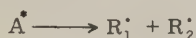
ou :



Les ions positifs et négatifs se neutralisent en donnant des molécules excitées :



Enfin les molécules excitées peuvent se dissocier en radicaux libres ou en produits moléculaires :



ou se désactiver par collision, conversion interne ou émission d'énergie lumineuse.

Selon la température et la nature du milieu, les différents centres actifs ainsi créés peuvent avoir des durées de vie variables.

A température ordinaire et en phase liquide [68], les ions créés ont une durée de vie trop brève (de l'ordre de 10^{-13} sec) pour participer à une réaction en chaîne et ce sont les radicaux libres, dont la durée de vie est plus importante, qui sont responsables des effets chimiques observés.

En particulier l'étude de la polymérisation radiochimique des monomères vinyliques les mieux connus (styrène, méthacrylate de méthyle, chlorure et acétate de vinyle, etc.) a montré que ces réactions suivent des lois semblables à celles de la polymérisation amorcée par décomposition thermique ou photochimique des catalyseurs radicalaires [7, 11].

Un certain nombre de résultats expérimentaux paraît montrer qu'il peut en être autrement aux très basses températures (disons $\leq -80^\circ\text{C}$) ou en phase solide.

Les ions, comme l'a montré Magat [69], pourraient alors posséder une durée de vie suffisante (par exemple 10^{-2} à 10^{-3} sec) pour amorcer certaines polymérisations.

Ainsi l'isobutylène ne donne de hauts polymères qu'aux basses températures, sous l'action des acides forts ou de catalyseurs Friedel-Craft [70], c'est-à-dire par un mécanisme cationique.

En 1957, Grosmanin (cité dans réf. 71), ainsi que Pinner et Worral [72] ont réussi à polymériser ce monomère par irradiation γ à -80°C .

Plusieurs travaux ont été consacrés depuis à la polymérisation radiochimique de ce monomère [73 à 76]. En particulier Collinson et Dainton [74] ont montré que la réaction ne pouvait être amorcée par photolyse du diacétyl et du dibenzyl.

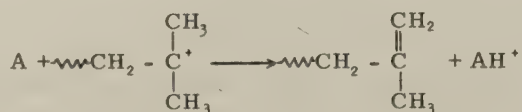
Le D.P.P.H., l'iode, le chlorure ferrique, qui sont des intercepteurs de radicaux libres, sont effectivement consommés au cours de l'irradiation aux rayons γ mais n'inhibent pas la polymérisation.

L'oxygène et la benzoquinone, autres intercepteurs de radicaux libres, inhibent toutefois la polymérisation radiochimique de l'isobutylène pour des raisons qui ne paraissent pas encore bien éclaircies [74].

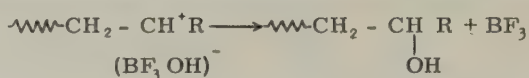
D'autres monomères tels le styrène [77, 78], le butadiène [79] et l'isoprène [80] se polymérisent également par un mécanisme cationique aux basses températures, sous l'action des rayonnements ionisants (pour les deux derniers monomères ce mécanisme ne serait pas certain) [81].

La cinétique des polymérisations ioniques diffère de celle des polymérisations radicalaires en ce que la vitesse initiale de polymérisation est proportionnelle à V_a (vitesse d'amorçage) et la masse moléculaire indépendante de V_a [82].

L'ordre apparent de la réaction de terminaison est donc égal à 1 par rapport à la chaîne croissante, soit qu'elle s'effectue par perte de proton [83] par exemple :



où A est un accepteur de proton (un alcool par exemple), soit que l'ion porteur de chaîne et le contre-ion restent à proximité l'un de l'autre pendant la propagation de la chaîne, puis se recombinent [83], par exemple :



L'existence de paires d'ions dans les polymérisations ioniques amorcées par catalyse chimique est contestée par Vésely [84] et paraît improbable dans le cas des polymérisations radiochimiques ioniques [85].

Si les ions ont une durée de vie suffisante pour se recombiner non plus par paire, mais avec n'importe quel autre ion de signe opposé du milieu (basses températures, phase solide ou milieu de constante diélectrique élevée), l'ordre de la réaction de terminaison pourrait devenir égal à 2 ou compris entre 1 et 2 et l'on a $V_{pol.} \approx V_a^\alpha$ avec $0,5 < \alpha < 1$, comme dans certaines polymérisations radicalaires.

Aucun résultat de cette sorte n'a été, semble-t-il, signalé dans la littérature, à part le cas de l'hexaméthylcyclotrisiloxane où l'on a $V_{pol.} \approx I^{0,7}$, bien que ce monomère ne puisse se polymériser que par un mécanisme ionique [86].

Il ne semble donc pas y avoir pour le moment de méthodes rigoureuses d'identification de polymérisation ioniques amorcées par les rayonnements ionisants. La meilleure méthode d'étude des mécanismes paraît être la com-

paraison entre copolymérisation radiochimique et copolymérisation amorcée par les catalyseurs dont le mécanisme d'amorçage est connu avec certitude. Malheureusement, ces données nous font complètement défaut dans le cas du formaldéhyde et de l'acétaldéhyde.

4 - GENERALITES SUR LES POLYMERISATIONS A L'ETAT SOLIDE -

Une grande partie de notre travail porte sur l'étude de la polymérisation à l'état solide, nous allons donc exposer brièvement les connaissances actuelles dans ce domaine.

Les premières études sur les polymérisations radiochimiques en phase solide ont été publiées en 1954 par Mesrobian et coll. [87]. Les monomères étudiés étaient l'acrylamide, l'acide acrylique et quelques uns de ses sels, le stéarate de vinyle, qui tous sont solides à température ordinaire.

Plusieurs publications ont été consacrées par la suite à la polymérisation radiochimique de l'acrylamide par Ballantine et coll. [88] et Morawetz et coll. [89].

Le mécanisme radicalaire de cette réaction paraît bien établi, ainsi Schulz et coll. [90] ont polymérisé ce monomère à l'état solide par décomposition thermique de l'azobisisobutyronitrile.

Depuis les travaux de Mesrobian et coll. un grand nombre d'autres monomères ont été irradiés à l'état solide parfois à de basses températures [85].

Pour la plupart d'entre eux, il y a effectivement polymérisation en phase solide mais la question du mécanisme de la réaction n'est pas encore résolue, et l'étude cinétique n'en est qu'au stade descriptif.

Les méthodes de recherches utilisées pour les polymérisations en phase liquide ne s'appliquent en effet qu'avec beaucoup de réserves aux polymérisations en phase solide.

Ainsi les inhibiteurs des réactions radicalaires ou ioniques, ne pouvant se répartir de manière homogène dans le réseau cristallin, sont la plupart du temps inefficaces pour intercepter les centres actifs [85]. Par contre ils peuvent parfois inhiber la polymérisation en détruisant la régularité du réseau cristallin qui est nécessaire à la propagation des chaînes.

Un tel effet a été mis en évidence par Amagi [91] dans le cas de l'acrylonitrile, par Kargin et coll. [92] et par nous-même dans le cas de l'acétaldéhyde.

L'influence de la vitesse d'amorçage (ou de l'intensité du rayonnement) sur la vitesse de polymérisation n'est pas non plus significative du mécanisme de la réaction. On sait que pour les polymérisations ioniques, la vitesse de réaction est en général proportionnelle à l'intensité I du rayonnement, tandis que pour la polymérisation radicalaire elle est proportionnelle à $I^{1/2}$ ou indépendante de l'intensité selon que la terminaison s'effectue par recombinaison de deux chaînes croissantes ou d'une chaîne croissante et d'un radical primaire [93].

Dans le cas des polymérisations radicalaires à l'état solide les situations suivantes peuvent se présenter :

- a) la vitesse de recombinaison des radicaux est négligeable ou

nulle dans les conditions d'expérience ; c'est par exemple ce qui se produit pour l'acrylamide [88].

b) la terminaison des chaînes s'effectue principalement sur les défauts du cristal ou à sa surface.

c) la polymérisation s'effectue dans des éléments de volumes indépendants dont le nombre est proportionnel à l'intensité du rayonnement [87].

On montre facilement que dans ces trois cas la vitesse de polymérisation est proportionnelle à l'intensité du rayonnement. Ainsi les acides acrylique et méthacrylique, qui se polymérisent par irradiation γ [87], se polymérisent également par irradiation U.V. avec ou sans sensibilisateur photochimique [94].

La polymérisation est incontestablement du type radicalaire et pourtant la vitesse de polymérisation est proportionnelle à I et les masses moléculaires indépendantes de I comme pour les polymérisations ioniques.

La résonance paramagnétique électronique est fréquemment utilisée dans l'étude des réactions en phase solide [95]. Cette méthode permet de mesurer les concentrations et parfois d'identifier les centres paramagnétiques créés par irradiation, c'est-à-dire les radicaux libres ou les ions moléculaires.

On a pu ainsi observer dans certains cas une transformation du spectre R. P. E. qui peut s'interpréter comme l'addition d'un radical primaire sur la double liaison d'un monomère avec formation probable d'une chaîne croissantes [96, 97, 98].

Ainsi pour l'acrylonitrile, le méthacrylonitrile, l'acrylate et le méthacrylate de méthyle irradiés à -196°C , ce changement de spectre paraît se produire dans le domaine de températures où la polymérisation se déclenche [96, 97].

Il semblerait donc que dans certaines conditions les polymérisations radicalaires, tout comme les polymérisations ioniques, puissent se produire même aux très basses températures.

CHAPITRE II

CONDITIONS EXPÉRIMENTALES

I - FORMALDEHYDE -

1/ Préparation du monomère (1).

La préparation et la purification du monomère sont effectuées dans un appareil représenté sur la figure 2.

Le formaldéhyde est préparé par dépolymérisation thermique du trioxyméthylène commercial (α -polyoxyméthylène). Ce produit est au préalable dégazé et séché sous le vide secondaire d'une pompe à diffusion de mercure ($P = 10^{-4}$ mm Hg). La température du ballon A est augmentée lentement jusqu'à 90° . Le produit commence alors à se décomposer avec effervescence. Pour arrêter les particules qui risquent d'être entraînées, on place un tampon de laine de verre en B. Le dégazage et le séchage du produit s'effectuent pendant 2 ou 3 heures, après quoi on isole l'appareil de la ligne de vide en fermant le robinet R_3 .

On place un mélange neige carbonique-acétone dans un tube à essais contenu dans le doigt de gant des pièges P_1 et P_2 . Le monomère se condense dans l'ampoule D maintenue à -80° par immersion dans un mélange neige carbonique-acétoné.

L'échange thermique dans les pièges P_1 et P_2 se fait à travers deux parois de sorte que la température du doigt de gant doit être légèrement supérieure à celle du condenseur B. Les impuretés moins volatiles que le formaldéhyde par exemple l'eau, le méthanol, l'acide formique se déposent sur les pièges P_1 et P_2 sans que le formaldéhyde s'y condense. Un peu de polymère se forme sur les pièges au contact des impuretés.

Pendant la distillation on augmente progressivement la température du ballon A de 90°C à 130°C .

En fin de distillation l'ampoule D est isolée des pièges et du ballon A en fermant le robinet R_1 .

Le formaldéhyde condensé en D se polymérise un peu en fixant les dernières traces d'impureté.

Le monomère résiduel est distillé de l'ampoule D, toujours à -80° , dans l'ampoule E immergée dans l'azote liquide.

(1) Ce procédé a été mis au point par M. Ter-Minassian. Nous y avons apporté quelques modifications pour le rendre plus pratique.

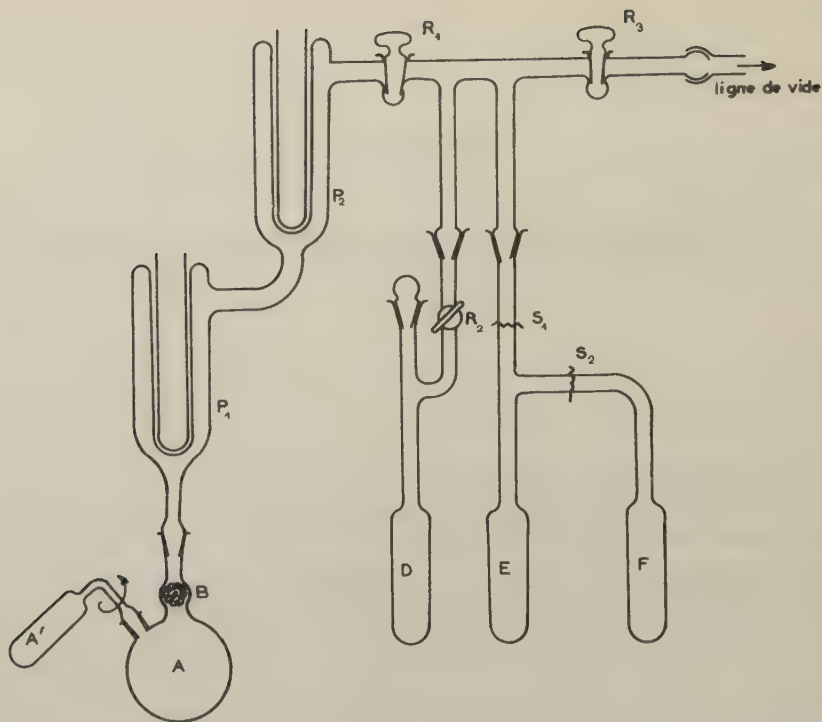


Figure 2 - Appareil de distillation des monomères.

Le vide secondaire est rétabli en ouvrant le robinet R_3 et le monomère est dégazé par une suite de fusions et de solidifications répétées.

Cette opération terminée, l'ensemble des ampoules E et F est séparé de l'appareil de distillation par scellement en S_1 .

Même après purification, le monomère se polymérise lentement à -80° (1 à 2 % de conversion en 48 heures) de sorte qu'il est préférable de le conserver à -196°C .

Pour préparer les solutions de monomère, il n'est pas possible de transvaser le monomère dans le solvant ou l'inverse car la température du monomère ne doit jamais dépasser -80° environ.

Les solvants sont distillés, 2 et parfois 3 fois à la pression atmosphérique, puis séchés sur drierite (solvants chlorés) ou sur tournure de calcium (acétone, éther). On en place une quantité connue dans l'ampoule D, on le dégaze par fusions et solidifications répétées sous vide secondaire, puis on l'isole au moyen du robinet R_2 .

Le monomère, recueilli dans une ampoule graduée, est redistillé dans l'ampoule D. Le mélange monomère-solvant est purifié par prépolymérisation puis redistillé dans l'ampoule E où le dégazage et le scellement sont effectués comme précédemment.

Le rapport monomère/solvant n'est connu qu'approximativement avant l'expérience puisque le formaldéhyde se polymérise partiellement dans l'ampoule D.

La conservation du monomère dissous, même en solution concentrée (18 moles/litre) est meilleure que pour le monomère pur, ainsi il ne se forme pas de polymère pendant 48 heures à -80°C .

Les solutions plus diluées (4 moles/litre) peuvent même être conservées pendant environ une heure à 0° sans se polymériser sensiblement.

2/ Détermination des taux de conversion.

a) Polymérisation en masse.

Il n'est pas possible de connaître à l'avance la masse de monomère soumise à l'irradiation puisqu'on ne peut ni peser ni pipeter le monomère.

Pour déterminer le taux de conversion, on maintient le mélange monomère-polymère à -80° dans l'ampoule E, après l'irradiation, tandis que l'ampoule F est immergée dans l'azote liquide. Le monomère résiduel distille de E dans F. En travaillant sur de faibles quantités de monomère (2 à 3 gr) cette distillation est assez rapide (~ 30 min.) pour que la polymérisation thermique soit négligeable. On constate que le monomère a complètement distillé lorsqu'en enfonçant plus profondément l'ampoule F dans l'azote liquide il ne se forme plus de dépôt sur les parois. Les ampoules E et F sont alors séparées par scellement en S_2 . Le monomère recueilli en F est polymérisé totalement, soit en le laissant revenir à température ordinaire, soit en l'irradiant à -80° aux rayons γ avec une dose de l'ordre de 510^{17} à 10^{18} eV/gr.

Le polymère contenu dans les ampoules E et F ne peut pas toujours être recueilli quantitativement parce qu'il adhère aux parois. On pèse alors les ampoules avec le polymère, puis on le détruit à la flamme (il se décompose sans laisser de résidu) et on pèse ensuite les ampoules vides.

b) Polymérisation en solution.

Lorsque la polymérisation est effectuée en solution, il n'est pas possible de la suivre par dilatométrie car il se forme un gel pour des taux de conversion aussi faibles que 0,1 %. Les taux de conversion sont donc toujours mesurés par gravimétrie. Après irradiation, le monomère non consommé et le solvant sont distillés de l'ampoule E dans l'ampoule F.

Lorsqu'on a séparé les deux ampoules par scellement on pèse le polymère en E et on laisse le monomère résiduel en F se polymériser plusieurs jours à température ordinaire sous irradiation. L'ampoule F est ensuite pesée avant et après évaporation du solvant et destruction du polymère. Connaissant la quantité de solvant utilisée, on déduit facilement la concentration initiale en monomère et le taux de conversion.

3/ Mesure des masses moléculaires.

Aucune relation masses moléculaires-viscosités n'a été jusqu'à présent publiée pour les polymères du formaldéhyde. Le polyformaldéhyde est insoluble dans tous les solvants à température ordinaire. Il se dissout par contre à chaud dans certains solvants tels que le parachlorophénol et la diméthylformamide [124]. Des mesures de viscosité ⁽¹⁾ ont été faites dans le para-

(1) Ces mesures ont été effectuées dans le laboratoire de M. Fleureau au Cerchar. Nous tenons à le remercier ici.

chlorophénol à 65° en atmosphère d'azote pour éviter la dégradation oxydative du polymère.

La dissolution de nos polymères était effectuée à 100° sous azote et nécessitait plusieurs heures pour une concentration aussi faible que 0,5 gr/100 cm³. Il est possible que dans ces conditions le polymère ait été quelque peu dégradé.

II - ACETALDEHYDE -

1/ Préparation du monomère.

Nous avons utilisé pour nos premières expériences l'acétaldéhyde chimiquement pur Merck et Eastman Kodak.

Le monomère était dégazé sous vide à - 80°, distillé dans les ampoules d'expérience et scellé à cette température. Comme nous l'avons vu précédemment, l'acétaldéhyde se polymérise à la fusion, même en absence de tout catalyseur ajouté volontairement. Les expériences témoins effectuées avec des échantillons d'acétaldéhyde Merck et Eastman Kodak non irradiés conduisent à des taux de conversion totalement irreproductibles pouvant même dépasser 20 %

Nous avons donc adapté la méthode de préparation que nous avons décrite pour le formaldéhyde. Le polymère de départ est le métaldéhyde et l'agent de dépolymérisation est non plus la chaleur mais l'acide phosphorique.

L'acide phosphorique est placé dans l'ampoule A' et le métaldéhyde dans le ballon A (figure 2).

Les deux réactifs sont dégazés et séchés sous vide de 10⁻⁴ mm Hg pendant au moins 3 heures. Après quoi l'appareil de distillation est isolé de la ligne de vide en fermant le robinet R₁ et l'acide phosphorique est versé lentement sur le métaldéhyde en faisant pivoter l'ampoule A' autour d'un rodage.

Les vapeurs d'acétaldéhyde passent à travers les pièges P₁ et P₂, refroidis par un mélange acétone-carboglance, avant de se condenser dans l'ampoule D à - 80°.

Le monomère recueilli en D est séché sur calcium pendant plusieurs heures pour éliminer toute trace d'eau ou d'acide éventuelle.

Le monomère est distillé ensuite dans l'ampoule E à - 80°, dégazé sous vide secondaire, puis l'ensemble des deux ampoules E et F (figure 2) est scellé en S₁.

Jamais le monomère n'est solidifié au cours de sa préparation pour éviter la formation de polymère à la fusion.

2/ Mesure des taux de conversion.

L'ampoule contenant le mélange monomère-polymère est pesée, puis ouverte. Le polymère est précipité par addition d'eau sous forme d'un gel gonflé de monomère. Le gel est extrait à l'aide d'une baguette et fragmenté pendant une quinzaine de minutes dans un mortier contenant de l'eau distillée que l'on renouvelle fréquemment.

L'ampoule vide, séchée et pesée, donne le poids monomère + polymère.

Le polymère recueilli est séché une première fois sur papier filtre pour éliminer la majeure partie de l'eau, puis repesé quinze à vingt heures après.

En principe, il n'est pas possible de peser le polymère à poids constant puisqu'il se décompose à température ordinaire [48]. Pratiquement, cette décomposition est très lente si l'on prend soin de bien éliminer le monomère qui s'oxyde en acide acétique et accélère la décomposition du polymère [48]. Lorsqu'on trace les courbes de perte de poids en fonction du temps, on voit qu'elles décroissent rapidement par évaporation de l'eau absorbée pour atteindre un palier de pente très faible après 15 à 20 heures de séchage.

Lorsque les expériences sont effectuées en phase solide, il faut fondre le monomère résiduel pour isoler le polymère. Il est donc nécessaire de faire la correction de la polymérisation "spontanée" à la fusion. Pour cela, on répartit également le monomère entre les deux ampoules E et F, puis on le solidifie par immersion dans l'azote liquide. Les deux ampoules sont séparées par scellement en S_2 . Une des deux ampoules est irradiée, l'autre sert de témoin.

Il est ainsi possible de faire la part de la polymérisation parasite dont le taux de conversion n'excède pas en général 1 %, et est le plus souvent de l'ordre de 0,1 %.

Cependant, si le monomère est stocké plusieurs jours, à température ordinaire, ce taux peut augmenter, comme l'a déjà signalé Mathis [42].

Pour l'étude de la polymérisation en phase liquide, nous avons utilisé principalement la dilatométrie.

L'ampoule de monomère (4 cm³) est surmontée d'un capillaire gradué de 1 mm de diamètre.

L'avancement de la réaction est suivi par la diminution de volume due à la différence de densité monomère-polymère. Soit d_m la densité du monomère, d_p celle du polymère, V_0 le volume initial de monomère, ΔV la contraction de volume :

$$\% \text{ conversion} = \frac{\Delta V}{V_0 \cdot d_m} \cdot \frac{100}{\frac{1}{d_m} - \frac{1}{d_p}}$$

A la fin de chaque expérience, nous déterminons le taux de conversion par gravimétrie et, connaissant la diminution de volume globale, nous pouvons relier les mesures effectuées en cours d'expérience aux taux de conversion correspondants.

La méthode dilatométrique n'est plus applicable pour des taux de conversion supérieurs à 25 - 30 %. En effet, il y a formation de gel et création de vacuoles qui perturbent les mesures.

3/ Masses moléculaires.

Les mesures ont été effectuées par viscosimétrie dans la méthyl-éthyl-cétone à 27°,6 au moyen d'un viscosimètre Ubbelohde à 3 branches.

Nous avons utilisé la relation masses moléculaires-viscosités intrinsèque établie par Bovey et Wands [99] à partir de résultats expérimentaux publiés par Muthana et Mark [100] :

$$[\eta] = 5,36 \cdot 10^{-4} M^{0,65}$$

La viscosité intrinsèque est déterminée par extrapolation à concentration nulle de la viscosité inhérente :

$$\eta_{inh.} = \frac{\log_e \eta_{relat.}}{C} \quad C = \text{gr}/100 \text{ cm}^3$$

Les solutions de polymère de masse moléculaire relativement peu élevée ($M \sim 10^5$) se conservent mal et il faut déterminer les viscosités dans les premières heures qui suivent la dissolution. Pour les plus fortes masses moléculaires ($M \sim 2$ à $3 \cdot 10^6$), la dissolution complète est lente (parfois 48 h.), par contre la viscosité demeure constante pendant au moins 4 jours.

Pour stabiliser ces solutions, nous ajoutons environ 1 % de diphénylamine, qui joue le rôle d'antioxydant et empêche la dégradation des chaînes de polymère par peroxydation [48].

III - SOURCES DE RAYONNEMENT -

Pour les irradiations à faible intensité, nous avons utilisé la source de cobalt 60 du laboratoire de Chimie Physique [101] et pour quelques expériences la source de 200 curies du laboratoire du C.N.R.S., à Bellevue, et de 300 curies de l'Institut du Radium.

Pour les intensités supérieures à $\sim 10^{16} \text{ eV gr}^{-1} \text{ min}^{-1}$, nous avons le plus souvent utilisé l'appareil de rayons X du laboratoire de Chimie Physique (1) [102].

L'ampoule à irradier est placée à distance constante de l'anticathode (20 cm). L'appareil fonctionnait sous une tension de 700 KV et l'intensité du rayonnement était proportionnelle au courant électronique.

La dosimétrie du rayonnement γ et X a été effectuée selon la méthode de Fricke à l'aide d'une solution 10^{-3} molaire de sel ferreux (sel de Mohr), dans l'eau tridistillée, en présence d'acide sulfurique 0,8 N. Nous avons également utilisé une chambre d'ionisation pour vérifier certains résultats obtenus.

IV - CRYOSTATS -

Nous avons utilisé deux types de cryostats selon la durée des expériences et les températures désirées :

1/ cryostats contenant un composé fondant ou se vaporisant à basses températures.

Nous avons utilisé les composés suivants :

Azote liquide (-196°), isopentane (-160°), n pentane (-131°), bromure d'éthyle (-120°), éther éthylique (-116°), acétone (-96°), neige carbonique (-78°).

2/ cryostat avec régulation automatique des températures. Le montage, représenté sur la figure 3, comporte deux tubes de verre concentriques

(1) Nous tenons à remercier Mlle Cauchois, Directeur du Laboratoire de Chimie Physique, qui a bien voulu nous permettre d'utiliser cet appareil.

entre lesquels se trouve une résistance chauffante. Le tube intérieur contient l'ampoule de monomère immergée dans l'isopentane (pour assurer un bon échange thermique).

Le tube extérieur est refroidi à l'azote liquide.

La résistance chauffante est constamment alimentée par un circuit comportant deux résistances R_1 et R_2 .

Selon que la température du cryostat est supérieure ou inférieure à la température désirée, le relai d'un potentiomètre Philips 2210 A 21 ouvre ou ferme le circuit ABC placé en dérivation de la résistance R_2 .

En réglant convenablement R_1 et R_2 ainsi que l'inertie thermique du système, on peut obtenir la température voulue à 1° près.

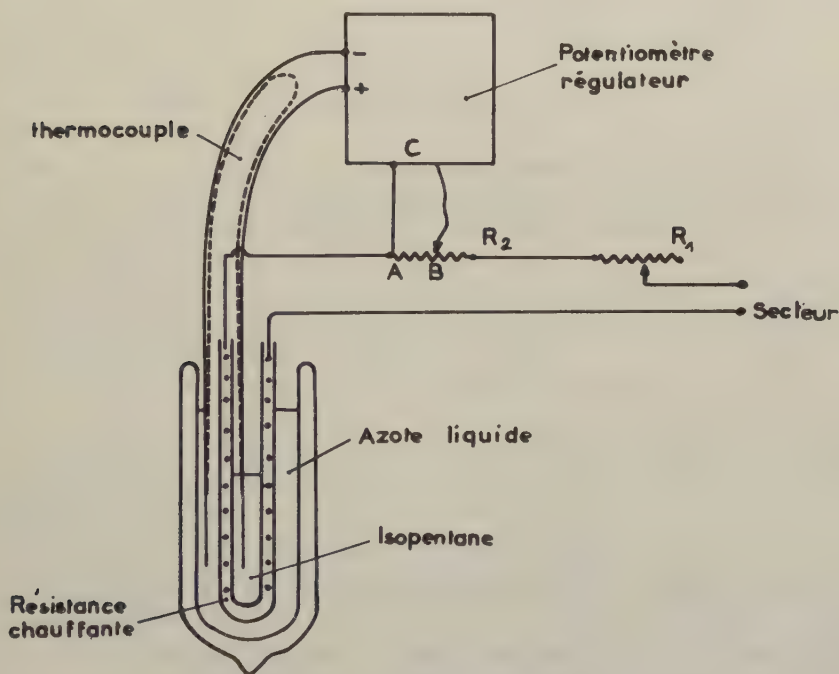


Figure 3 - Montage du cryostat.

CHAPITRE III

POLYMÉRISATION DU FORMALDEHYDE

I - POLYMERISATION A L'ETAT SOLIDE -

L'étude des polymérisations radiochimiques ou photochimiques comprend l'étude de la réaction qui a lieu en cours d'irradiation, et l'étude du post-effet qui se produit après irradiation, s'il reste des centres actifs.

Cette distinction n'est rigoureuse, du point de vue expérimental, que si l'on peut stopper la réaction à un instant déterminé, sans augmenter la température du milieu.

Tel est le cas pour les polymérisations à l'état solide effectuées à température ordinaire (acrylamide, acide acrylique,...) qui sont suivies par pesée du polymère après extraction du monomère résiduel à la température même de l'expérience.

Cette méthode ne s'applique pas aux polymérisations à l'état solide, aux très basses températures, faute de solvants liquides à ces températures et capables de dissoudre les monomères solides.

Il faut donc fondre le monomère résiduel pour pouvoir isoler le polymère.

Au cours du réchauffement, après irradiation, la réaction peut se poursuivre entre la température d'expérience et le point de fusion, ou même uniquement pendant la fusion.

Nous avons utilisé trois méthodes de recherche :

- l'analyse thermique pour déterminer à quelle température se produit la réaction.
- la mesure des taux de conversion par pesée du polymère formé.
- la résonance paramagnétique électronique pour essayer de déterminer la nature des centres actifs.

1/ Analyse thermique (1).

L'analyse thermique consiste à mesurer la température du milieu réactionnel en fonction du temps.

La température est déterminée à l'aide d'un thermocouple cuivre-

(1) Nous remercions M. Bensasson qui nous a suggéré l'emploi de cette méthode au début de notre travail.

constantan relié à un potentiomètre enregistreur MECI ou PHILIPS, selon le type d'expérience effectuée.

La température de référence (celle de la soudure froide du thermocouple) est celle de l'azote liquide.

La soudure chaude est placée dans l'axe d'une ampoule cylindrique de 2 cm de diamètre contenant le monomère (5 à 6 gr).

La sensibilité maximum des appareils utilisés est de 1 mV pour toute l'échelle, ce qui permet des mesures à $5 \cdot 10^{-3}$ mV près, soit $0,25^{\circ}\text{C}$.

Les expériences à température constante ont été réalisées dans un cryostat décrit précédemment. Les expériences sous irradiation étaient effectuées avec l'appareil de rayons X du laboratoire, à des intensités allant de $4 \cdot 10^{15}$ à $3 \cdot 10^{17}$ eV $\text{gr}^{-1} \text{min}^{-1}$.

Pour les expériences en cours de réchauffement (post-effet), nous avons utilisé simplement un vase Dewar préalablement refroidi à l'azote liquide, dont l'ouverture est isolée par une plaque de polystyrène.

En absence de toute réaction, la température du Dewar et celle de l'intérieur de l'ampoule s'égalisent au bout de quelques minutes et croissent linéairement avec le temps, à raison de 1 ou $2^{\circ}/\text{min}$. dans un intervalle de l'ordre de 100° .

Résultats.

a) expériences sous irradiation.

A des températures de cryostat T_c comprises entre -196° et -170° , il se produit dès le début de l'irradiation une élévation de la température interne T_i de l'ampoule de monomère.

Nous avons pu constater que la montée de température est d'autant plus rapide que l'intensité du rayonnement est plus grande. A intensité égale, la température du monomère croît plus vite si l'échange thermique avec l'extérieur (c'est-à-dire le cryostat) diminue. Par exemple, si l'ampoule de monomère est immergée directement dans l'azote liquide ou placée dans un tube refroidi extérieurement à l'azote liquide. Nous verrons plus loin que dans le premier cas l'échange thermique est beaucoup plus important que dans le second. Lorsque la température de l'ampoule, dépasse de 5 à 8° celle du cryostat, il se produit une élévation instantanée de la température du milieu réactionnel (figure 4) pouvant atteindre 50 à 100° . Ce phénomène est parfois accompagné de la rupture de l'ampoule et la conversion en polymère peut atteindre 100 %.

Si l'on arrête l'irradiation avant d'avoir atteint l'écart critique $T_i - T_c$, la température T_i devient stationnaire puis décroît.

b) expériences après irradiation (post-effet).

Si l'on évite que la réaction rapide, que nous venons de décrire, se déclenche en cours d'irradiation, par exemple en irradiant le monomère à -196° avec une faible intensité de rayonnement ($7,2 \cdot 10^{14}$ eV $\text{gr}^{-1} \text{min}^{-1}$), et une dose totale de l'ordre de 10^{15} à 10^{17} eV/gr, il est possible de l'observer dans certaines conditions en post-effet si l'on augmente la température externe.

Divers modes de réchauffement ont été utilisés :

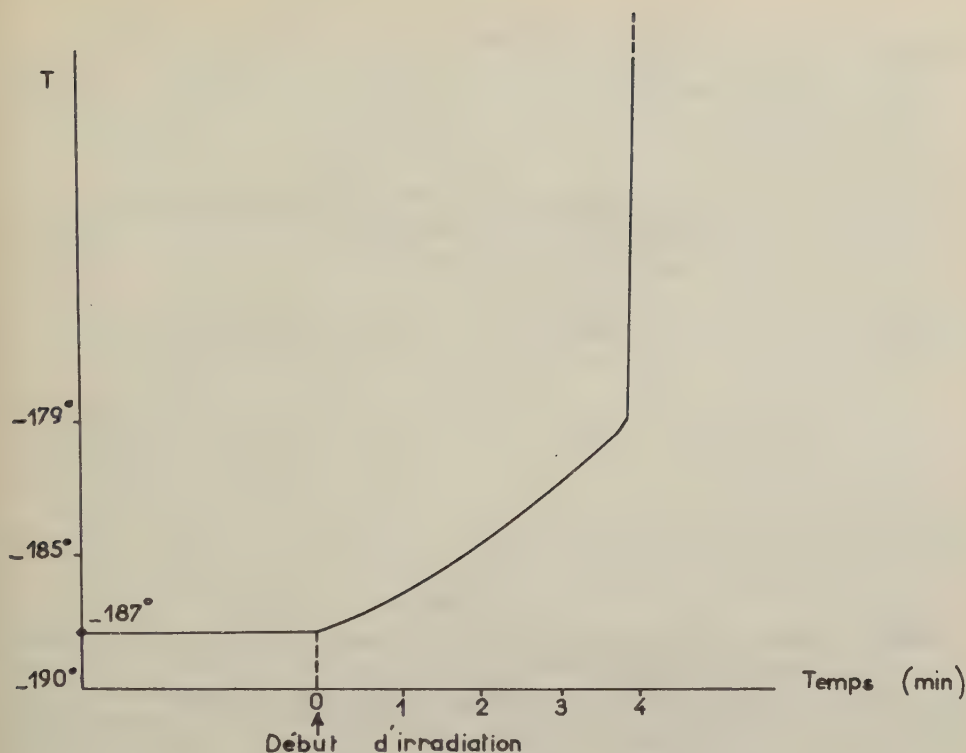


Figure 4 - Analyse thermique de la polymérisation sous irradiation (Intensité $5,9 \cdot 10^{16}$ ev gr. /min.).

1/ L'ampoule est immergée directement dans un mélange carbo-glace-acétone à -78° . Pour des doses totales aussi faibles que 10^{16} eV/gr, il se produit une réaction violente, sans période d'induction mesurable, avec une conversion en polymère de l'ordre de 80 à 100 %.

2/ L'ampoule est placée dans un tube à essais refroidi extérieurement à -78° . La transmission de la chaleur s'effectue cette fois-ci à travers une couche d'air et le réchauffement est par conséquent plus progressif. Cette fois-ci la réaction rapide ne se déclenche plus qu'à partir d'une dose totale de l'ordre de 2 à $3 \cdot 10^{16}$ eV/gr, après une période d'induction de 1 ou 2 minutes à quelques secondes selon la dose. De nouveau l'élévation instantanée de température pourra atteindre 50 à 100° (figure 5).

Lorsque la dose totale est inférieure à 10^{16} eV/gr environ, l'effet thermique est atténué, la courbe température-temps ne présente plus de points anguleux (figure 5).

Lorsque le monomère contient ne serait-ce que 10 % de polymère avant solidification et irradiation à -196° , la polymérisation "explosive" ne se produit plus au réchauffement.

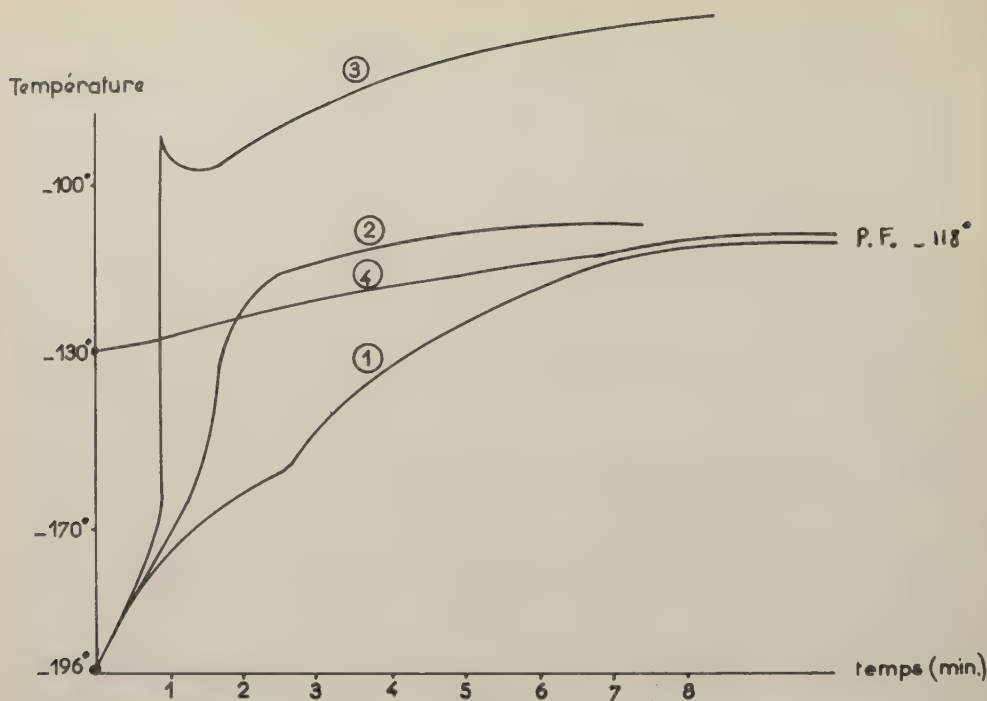


Figure 5 - Courbes de réchauffement après irradiation

- | | | |
|---|----------|---|
| 1 | Monomère | non irradié |
| 2 | Monomère | irradié à -196° ($D = 10^{16}$ ev/gr.) |
| 3 | Monomère | irradié à -196° ($D = 210^{16}$ ev/gr.) |
| 4 | Monomère | irradié à -131° ($D = 210^{16}$ ev/gr.) |

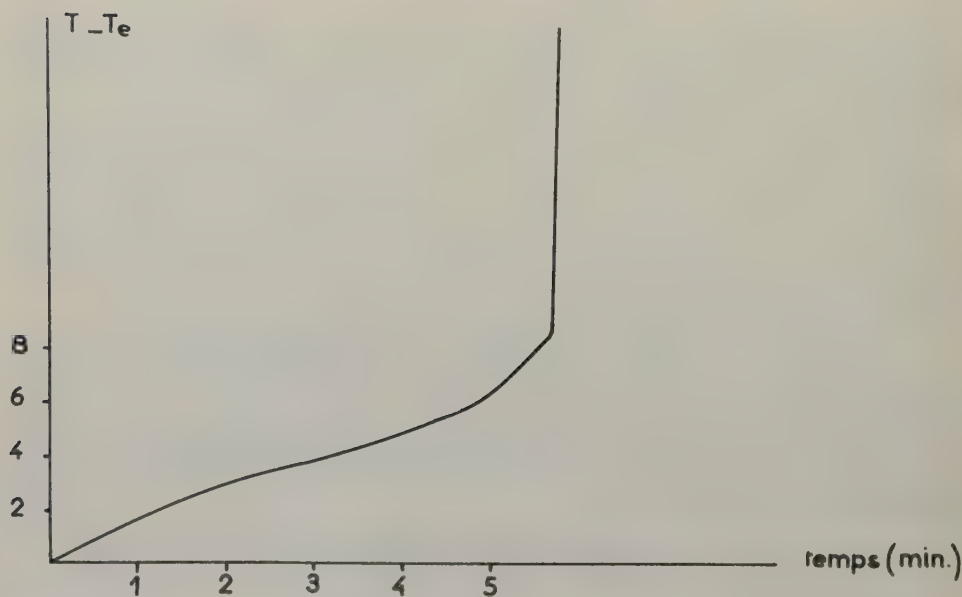


Figure 6 - Analyse thermique différentielle du post-effet ($T_{\text{irrad}} : -196^{\circ}$, dose 210^{16} ev/gr., $T_{\text{crit}} : -165^{\circ}$).

Il est peu probable que cela provienne d'une diminution de la concentration en monomère. Le polymère réparti d'une manière homogène dans le monomère solide doit agir comme un véritable inhibiteur en créant des défauts qui perturbent la propagation de la réaction dans le réseau cristallin.

3/ Réchauffement progressif :

Au cours de ces expériences, les températures externes et internes de l'ampoule sont égales à l'instant initial (généralement $T_i = T_e = -196^\circ\text{C}$) et la vitesse de réchauffement $\frac{dT}{dt}$ n'excède pas $4^\circ/\text{min}$.

Il est alors possible, sous réserve que la dose totale de rayonnement ne soit pas trop élevée ($< 10^{17}$ eV/gr), d'observer une élévation progressive de la température interne par rapport à la température externe (figure 6).

La polymérisation explosive se produit lorsque $T_i - T_e$ atteint 5 à 9° (selon que T_e est proche de -196° ou de -165°). Tant que cette valeur critique de $T_i - T_e$ n'est pas franchie, il est possible de revenir à T_i constante en maintenant T_e constante.

Nous avons constaté que pour une vitesse de réchauffement donnée, la période d'induction qui précède l'explosion est d'autant plus courte, et par conséquent la température critique d'autant plus basse, que la dose d'irradiation à -196° est plus importante.

Pour les doses d'irradiation que nous avons généralement utilisées ($D = 10^{16}$ à 10^{17} eV/gr), la polymérisation explosive ne se produit pas pour des irradiations effectuées entre -160° et -118° (point de fusion du monomère), même si le réchauffement est effectué par trempe brusque à -80° . Pour des doses plus importantes, on observe tout de même un effet thermique atténué.

Ces derniers résultats, confirmés par Tsuda [103], indiqueraient un post-effet peu important entre la température d'irradiation ($-160^\circ < T < -118^\circ$) et le point de fusion. La mesure des taux de conversion par pesée du polymère formé par irradiation à ces températures, après fusion et évaporation du monomère résiduel, semble donc justifiée pour ce domaine de températures.

Interprétation.

Les résultats de l'analyse thermique entre -196° et -160° peuvent s'interpréter a priori de deux manières :

1/ par une multiplication des centres actifs au cours de la croissance des chaînes. On aurait alors une réaction en chaînes (cinétiques) ramifiées, peu vraisemblable dans le cas d'une polymérisation.

En outre, au cours du post-effet à température T_e constante, la réaction devrait s'autoaccélérer pour aboutir éventuellement à une explosion. Rien de tel n'a été constaté au cours de nos expériences.

2/ la chaleur dégagée par la croissance des chaînes peut, dans certaines conditions, ne pas être évacuée vers le milieu extérieur aussi vite qu'elle n'est produite. La réaction possédant une énergie d'activation positive, s'accélérera constamment. L'explosion (1), l'inflammation ou l'"emballement"

(1) Le terme d'explosion, qui évoque des effets thermiques et mécaniques importants, s'applique assez mal à la polymérisation rapide du formaldéhyde et encore moins à l'acétaldéhyde

Nous l'emploierons néanmoins à défaut d'une expression plus satisfaisante.

du milieu réactionnel se produira lorsque la chaleur dégagée dépassera d'une manière irréversible la chaleur qui peut être évacuée vers le milieu extérieur.

La théorie des explosions thermiques, qui correspond à ce phénomène, a été principalement développée par Semenov [104] et Frank-Kamenetzky [105].

Elle nous a paru s'appliquer particulièrement bien à nos résultats, compte tenu des hypothèses suivantes :

1/ les centres actifs peuvent amorcer la polymérisation à une température au moins égale à -196°C .

2/ les centres actifs ne disparaissent pas par recombinaison entre -196° et -165° environ (hypothèse qui sera examinée plus loin), et si une partie d'entre eux demeure piégée, ils peuvent réagir de nouveau par élévation de la température.

3/ l'évacuation de la chaleur produite par la réaction est limitée par la faible conduction thermique λ du monomère solide (pour les composés organiques solides λ est de l'ordre de $5 \cdot 10^{-4} \text{ cal cm}^{-1} \text{ sec}^{-1} \text{ deg}^{-1}$.) et par un faible coefficient d'échange thermique avec le milieu extérieur, que nous tenterons d'évaluer.

Il existe plusieurs méthodes de calcul des conditions critiques précédant l'explosion thermique [104, 108].

La plus simple, que nous exposerons ici, est celle de Semenov [104].

Soit T la température du milieu réactionnel et T_0 la température de l'enceinte, l'échange thermique s'effectuant selon la loi de Newton sera égal à :

$$q_1(T) = KS(T - T_0)$$

K est le coefficient d'échange thermique entre le milieu réactionnel et l'enceinte ($\text{cal cm}^{-2} \text{ sec}^{-1}, \text{deg}^{-1}$.) et S la surface du milieu réactionnel (cm^2).

La chaleur dégagée par la réaction peut s'écrire :

$$q_2(T) = V Q M^* M A \exp\left(-\frac{E_p}{RT}\right)$$

A = facteur d'Arrhenius ($\text{cm}^3 \text{ mole}^{-1} \text{ sec}^{-1}$) ;

E_p = énergie d'activation de propagation (cal/mole) ;

Q = chaleur de polymérisation (cal/mole) ;

V = volume du milieu réactionnel (cm^3) ;

M^* = concentration des centres actifs (mole/cm^3) ;

M = concentration monomère (mole/cm^3).

La condition de l'état stationnaire thermique peut s'écrire :

$$KS(T - T_0) = A V Q M M^* \exp\left(-\frac{E_p}{RT}\right) \quad (1)$$

ce qui correspond, sur la figure 7, aux intersections des courbes q_1 et q_2 .

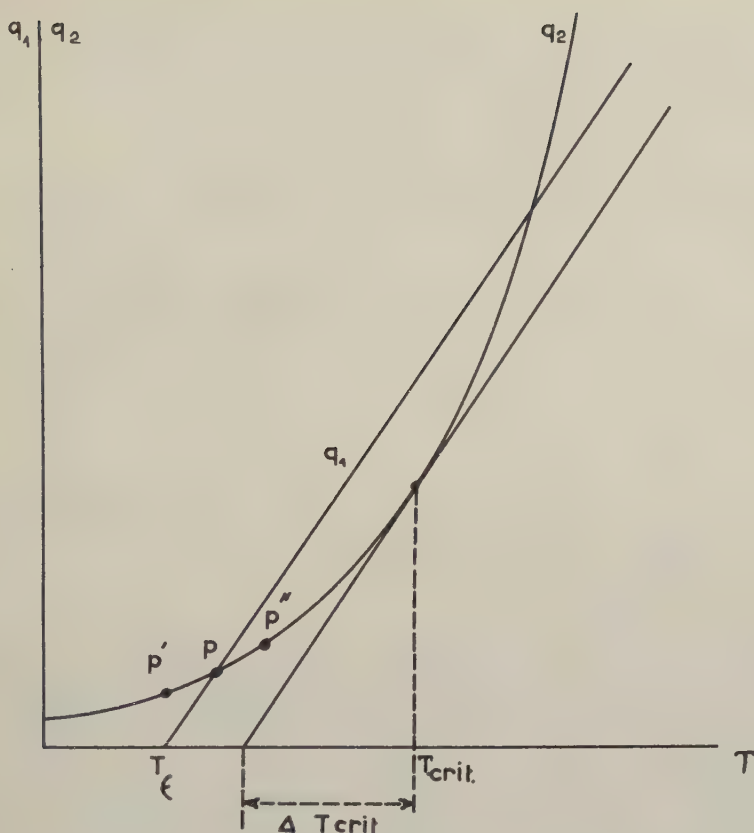


Figure 7

Seule la première intersection P de ces deux courbes (figure 7) définit un état stationnaire stable. En effet, si le point figuratif donnant la température du milieu réactionnel est en P' ou P'' de part et d'autre de P, sur la courbe q_2 , on aura respectivement $q_2 > q_1$ (le système tend à se réchauffer), $q_1 > q_2$ (le système tend à se refroidir), de sorte qu'il tendra à revenir en P.

Au point P, la pente de q_2 est inférieure à celle de q_1 , et par conséquent :

$$\frac{d q_1}{dT} > \frac{d q_2}{dT}$$

d'où la deuxième relation :

$$f = \frac{A V Q}{K S} M M^* \frac{E_p}{R T^2} \exp \left(\frac{-E_p}{R T} \right) < 1 \quad (2)$$

L'explosion se produit lorsque l'état stationnaire défini par la relation (1) n'est plus possible, autrement dit quand $q_1(T)$ ne coupe plus $q_2(T)$.

La condition critique correspond donc au point de tangence de q_1 et de q_2 défini par :

$$q_1 = q_2, \quad \frac{d q_1}{dT} = \frac{d q_2}{dT}$$

c'est-à-dire :

$$f = \frac{A V Q}{KS} M M^* \frac{E_p}{RT^2} \exp \left(\frac{-E_p}{RT} \right) = 1 \quad (3)$$

En combinant (1) et (3) on en déduit :

$$\Delta T_{crit.} = T_{crit.} - T_0 = \frac{RT_{crit.}^2}{E_p} \quad (4)$$

Au cours de nos expériences, nous avons fait varier séparément la température externe T_0 (expériences de post-effet) et le nombre de centres actifs M^* (expériences sous irradiation).

La variation continue de ces paramètres rend l'état stationnaire ($T = \text{constante}$) impossible.

Cependant, si T_0 ou M^* augmentent progressivement, on peut admettre que le milieu réactionnel est proche de l'équilibre thermique défini par la relation (1), tant que les conditions critiques (2) et (3) ne sont pas franchies. Nous dirons alors que le système est en état quasi stationnaire [109] thermique (1).

Lorsque l'irradiation est effectuée à température T_0 constante, à intensité I constante, et qu'il n'y a pas disparition des centres actifs par recombinaison, la concentration en centres actifs (mole/cm^3) au bout du temps d'irradiation t est :

$$M^* = \Phi I M t$$

$$\Phi = \frac{G \times 30}{N_A \times 100}$$

G = nombre de centres actifs créés pour une dose de 100 eV/gr ;

30 = masse moléculaire du formaldéhyde ;

N_A = nombre d'Avogadro ;

M = concentration en monomère (mole/cm^3).

La relation (1) s'écrit alors :

$$KS (T - T_0) = V Q \Phi I t M^2 A \exp \left(\frac{-E_p}{RT} \right) \quad (5a)$$

(1) Le terme "quasi stationnaire" n'a évidemment pas ici la même signification qu'en cinétique chimique où il désigne un équilibre entre création et destruction des centres actifs.

En dérivant les deux membres par rapport à t :

$$\frac{dT}{dt} = \frac{A V Q \Phi I M^2 \exp\left(\frac{-E_p}{RT}\right)}{KS - A V Q \Phi I M^2 t \frac{E_p}{RT^2} \exp\left(\frac{-E_p}{RT}\right)} \quad (6 a)$$

Lorsque T_e est augmenté après irradiation, M^* étant alors constant

$$T_e = T_0 + \gamma t$$

T_0 température initiale ;

γ vitesse de réchauffement (deg/sec).

La relation (1) s'écrit :

$$KS (T - (T_0 + \gamma t)) = A V Q M M^* \exp\left(\frac{-E_p}{RT}\right) \quad (5 b)$$

$$\frac{dT}{dt} = \frac{K S \gamma}{KS - A V Q M M^* \exp\left(\frac{-E_p}{RT}\right) \frac{E_p}{RT^2}} \quad (6 b)$$

Dans les deux cas nous voyons que pour $f = 1$, $\frac{dT}{dt} = \infty$, ce qui correspond bien à l'élévation instantanée de température que l'on observe.

Validité de l'état quasi stationnaire.

L'hypothèse de l'état quasi stationnaire thermique n'est valable, comme nous l'avons vu, que lorsque la chaleur dégagée par la réaction peut être évacuée vers le milieu extérieur. Tel n'est pas le cas pour certaines expériences que nous avons décrites.

Ainsi par exemple si l'irradiation est effectuée à -196° et que T_e est porté brusquement à -80° au cours du réchauffement, $T - T_e$ sera toujours négatif. Non seulement la chaleur de la réaction ne pourra être évacuée, mais il y aura apport de chaleur au milieu réactionnel, d'où explosion presque instantanée, même pour des doses très faibles (voir page 29).

D'autre part, si T_e augmente trop rapidement (par exemple $\frac{dT_e}{dt} = 10^\circ/\text{min.}$), la polymérisation explosive peut se déclencher avant que $T - T_e$ n'atteigne la valeur critique théorique $\frac{RT^2}{E}$.

Nous proposons pour expliquer cela deux interprétations :

a) Au cours de la période d'induction, qui précède l'explosion, T_e augmente avec une vitesse égale ou supérieure à celle de T en raison de l'inertie thermique du milieu réactionnel. $T - T_e$ est alors faible, ou même négative, et l'évacuation de la chaleur du milieu réactionnel vers l'extérieur est impossible.

b) La polymérisation s'effectue dans des microdomaines isolés. Les conditions critiques de l'évacuation de la chaleur produite dans ces domaines seront franchies avant qu'elle n'ait le temps de se répartir d'une manière homogène dans l'ensemble du milieu réactionnel, puis évacuée vers

l'extérieur. Cette interprétation nous a été suggérée par la théorie de Rideal et Robertson [110] sur l'amorçage des explosions thermiques par les "points chauds" créés par un choc mécanique. Signalons qu'un tel amorçage mécanique, comme l'a montré Tsuda [103], est possible dans le cas du formaldéhyde solide irradié à - 196°C.

La valeur $\Delta T_{crit.} = \frac{RT^2}{E}$, déduite de la théorie de Semenov [104], correspond donc à la valeur maximum positive que peut prendre la différence $T - T_e$ au cours de la période d'induction qui précède une explosion thermique. Nous avons trouvé une valeur de 5° à 9° pour $\Delta T_{crit.}$ entre - 196° et - 165° dans des conditions où nous croyons que l'état quasi stationnaire est réalisé.

Énergie d'activation.

Il est facile, à partir des courbes d'analyse thermique, de connaître $T_{crit.}$ et la valeur correspondante de T_e ; on peut donc déduire E_p de la relation (4) :

$$E_p = \frac{RT_{crit.}^2}{T_{crit.} - T_e}$$

Voici quelques exemples de résultats obtenus par cette méthode :

Tableau II

T_e (°K)	T_{crit} (°K)	Dose totale (eV/gr)	Nature de l'expérience		E (Kc./mole)
			effet direct	post- effet	
77	82	$5,3 \cdot 10^{17}$	x		2,7
86	94	$4,5 \cdot 10^{17}$	x		2,1
88	95	$3,2 \cdot 10^{17}$	x		2,6
98	107	$3,7 \cdot 10^{16}$		x	2,4
99	108	$2,1 \cdot 10^{16}$		x	2,4

La valeur moyenne des mesures donne $E_p = 2,5$ Kc./mole entre - 196° et - 165°.

En fait, la relation 4 déduite de la théorie de Semenov [104] ne s'applique en toute rigueur qu'à un milieu réactionnel de température uniforme.

Dans le cas d'un milieu rigide, la répartition des températures se fait uniquement par conduction et la température mesurée n'est pas la température moyenne, mais celle mesurée au voisinage du thermocouple. Dans le cas présent le thermocouple est placé dans l'axe d'une ampoule cylindrique et la condition critique peut s'écrire [107] :

$$T_{crit.} - T_e = \frac{\alpha RT_e^2}{E} \quad \text{avec} \quad 1 < \alpha < 1,4$$

La valeur de α dépend du rapport $\frac{Kr}{\lambda}$ (K = coefficient d'échange thermique avec le milieu extérieur, λ = conductibilité thermique du monomère, r = rayon du cylindre).

Dans le cas présent, faute de connaître le rapport $\frac{K}{\lambda}$, nous savons seulement que $2,1 < E_p < 2,9$ Kc/mole.

Evaluation du facteur d'Arrhenius.

Connaissant E_p , le nombre de centres actifs, la concentration en monomère, la différence de température critique et le coefficient d'échange thermique, on peut évaluer le facteur d'Arrhenius à partir de la relation (1).

$$KS (T - T_c) = V Q M M^* A \exp \left(\frac{-E_p}{RT} \right)$$

Pour déterminer KS , nous avons mesuré la vitesse de refroidissement d'une ampoule de monomère initialement à -120° dans un cryostat à -196° .

En admettant que le refroidissement d'une température initiale T_0 à celle du cryostat T_c s'effectue selon la loi de Newton, la variation de la température T en fonction du temps sera donnée par l'expression :

$$T - T_c = (T_0 - T_c) \exp \left(\frac{-KS}{c} t \right)$$

où c désigne la capacité calorifique du système (cal/degré).

En portant $\log \frac{T_0 - T_c}{T - T_c}$ en fonction du temps, on obtient une droite qui permet de déterminer $\frac{KS}{c}$ (figure 8). L'ordre de grandeur de la capacité calorifique du monomère et de la paroi de l'ampoule en contact avec lui peut être estimé ~ 5 cal/degré. Le coefficient KS serait égal à $0,1$ cal sec^{-1} deg^{-1} quand l'ampoule est plongée directement dans l'azote liquide, et $1,5 \cdot 10^{-2}$ cal sec^{-1} deg^{-1} pour un refroidissement assuré par de l'air refroidi à -196° .

Nous avons effectué plusieurs expériences d'analyse thermique après irradiation à -196° avec une dose de $2,1 \cdot 10^{16}$ eV/gr.

La température critique est égale à -165° et $\Delta T_{crit.} = 9^\circ$. On a alors :

$$KS \Delta T_{crit.} = 0,135 \text{ cal/sec.}$$

La chaleur de polymérisation du formaldéhyde est d'environ 12 Kc/mole [17] et le volume occupé par le monomère environ 5 cm^3 . La vitesse critique de polymérisation sera, d'après la relation 1 :

$$W_{crit.} = \frac{KS (T - T_c)}{V \times Q} = \frac{0,135}{5 \times 1,2 \cdot 10^4} = 2,310^6 \text{ mole cm}^{-3} \text{ sec}^{-1}$$

soit environ 30 % de conversion par heure.

En admettant que la réaction est radicalaire, hypothèse qui sera discutée plus loin, le nombre de radicaux produits pour une dose de 100 eV/gr est de 3,5 (mesurée par résonance paramagnétique électronique).

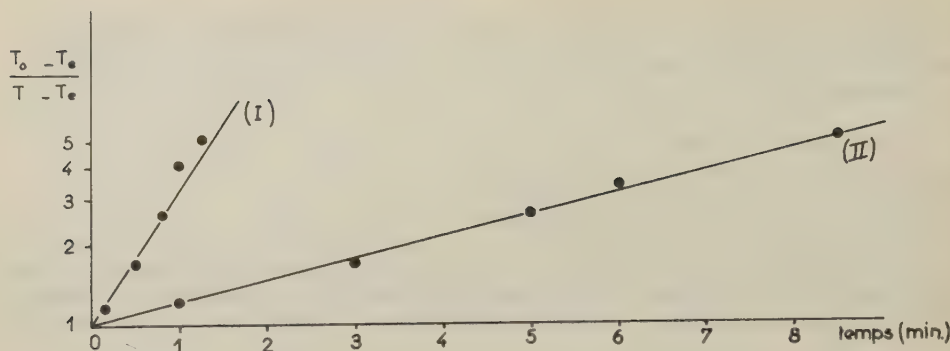


Figure 8 - Détermination du coefficient d'échange thermique
 (I) refroidissement dans l'azote liquide
 (II) refroidissement dans l'air
 $T_e = 77^\circ \text{K}$, $T_o = 120^\circ \text{K}$

La concentration en radicaux libres, pour une dose totale de $2,1 \cdot 10^{16}$ eV/gr, sera de l'ordre de :

$$1,2 \cdot 10^{-9} \text{ mole/cm}^3$$

La concentration en monomère, en prenant 1 pour la densité du formaldéhyde solide, est de $\frac{1}{30} \text{ mole/cm}^3$.

$$\text{pour } T = 108^\circ \text{K. } \exp\left(\frac{-2500}{2 \times 108}\right) = 10^{-5}$$

$$A = \frac{W_{\text{crit.}}}{MM^* \exp\left(\frac{-E_p}{RT}\right)} = 610^9 \text{ cm}^3 \text{ mole}^{-1} \text{ sec}^{-1}$$

ou $6 \cdot 10^6 \text{ l mole}^{-1} \text{ sec}^{-1}$, ce qui est l'ordre de grandeur des facteurs d'Arrhenius pour les réactions de polymérisation [82] (10^5 - $10^7 \text{ l mole}^{-1} \text{ sec}^{-1}$).

A partir des évaluations de KS, de A et de E, nous avons essayé de calculer la période d'induction précédant l'explosion en cours d'irradiation à partir de la relation (6a). Cette relation n'étant pas intégrable, nous avons utilisé l'approximation suivante :

$$t_{\text{ind.}} = \frac{KS}{A V Q \Phi I M^2 \left(\frac{\bar{E}}{RT^2} \exp\left(\frac{-\bar{E}}{RT}\right) \right)_{T_e}^{T_{\text{crit.}}}}$$

$\left(\frac{\bar{E}}{RT^2} \exp\left(\frac{-\bar{E}}{RT}\right) \right)_{T_e}^{T_{\text{crit.}}}$ est la valeur moyenne de cette fonction entre $t = 0$ (début de l'irradiation) où $T = T_e$ et l'explosion où $T = T_{\text{crit.}}$.

$$\left[\frac{\bar{E}}{RT^2} \exp\left(\frac{-\bar{E}}{RT}\right) \right]_{T_e}^{T_{\text{crit.}}} = \frac{1}{\Delta T_{\text{crit}}} \left(\exp\left(\frac{-\bar{E}}{RT_{\text{crit.}}}\right) - \exp\left(\frac{-\bar{E}}{RT_e}\right) \right)$$

Voici quelques exemples d'application de la relation (7) à des expériences que nous avons effectuées.

$$T_e = 77^\circ K,$$

$$T_{crit} = 82^\circ K,$$

$$I = 610^{14} \text{ eV gr}^{-1} \text{ min}^{-1},$$

$$\Phi I M = 610^{-13} \text{ mole cm}^{-3} \text{ sec}^{-1}.$$

$$A = 610^9 \text{ cm}^3 \text{ mole}^{-1} \text{ sec}^{-1}.$$

$$M = \frac{1}{30} \text{ mole/cm}^3.$$

$$KS = 0,1 \text{ cal sec}^{-1} \text{ degré}^{-1} \text{ (ampoule immergée dans l'azote liquide)}$$

$$\left[\frac{E}{RT^2} \exp \left(\frac{-E}{RT} \right) \right]_{77^\circ K}^{82^\circ K} = 2,6 \cdot 10^{-8}$$

On calcule à partir de la relation (7) :

$$t_{ind.} = 5,6 \cdot 10^5 \text{ sec.}, \text{ soit } 155 \text{ heures}$$

L'irradiation la plus longue que nous avons effectuée dans ces conditions était de 55 heures, et nous n'avons observé la polymérisation explosive qu'au réchauffement après l'irradiation.

$$T_e = 77^\circ K,$$

$$T_{crit} = 82^\circ K$$

$$I = 310^{17} \text{ eV gr}^{-1} \text{ min}^{-1},$$

$$\Phi I M = 310^{-10} \text{ mole cm}^{-3} \text{ sec}^{-1}.$$

$$KS = 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ cal/sec/deg}^\circ \text{ (échange thermique à travers une couche d'air)} :$$

$$\left[\frac{E}{RT^2} \exp \left(\frac{-E}{RT} \right) \right]_{77^\circ K}^{82^\circ K} = 2,6 \cdot 10^{-8}$$

on trouve ainsi $t_{ind.} = 2 \text{ min.}, 40''$, l'expérience donne $t_{ind.} = 1 \text{ min.}$

$$T_e = 86^\circ K,$$

$$T_{crit.} = 94^\circ K$$

$$I = 610^{16} \text{ eV gr}^{-1} \text{ min}^{-1}.$$

$$\Phi I M = 610^{-11} \text{ mole cm}^{-3} \text{ sec}^{-1}.$$

$$KS = 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ cal sec}^{-1} \text{ deg}^{-1}.$$

$$\left[\frac{E}{RT^2} \exp \left(\frac{-E}{RT} \right) \right]_{86^\circ K}^{94^\circ K} = 1,410^{-7}$$

on trouve $t_{ind.} = 2 \text{ min. } 20''$, l'expérience nous donne :

$$t_{ind.} = 4 \text{ min.}$$

Etant donné les approximations que nous avons utilisées, la concordance entre les ordres de grandeur des périodes d'induction calculées et données par l'expérience peut être considérée comme satisfaisante.

2/ Mesure des taux de conversion.

Irradiations à -196° .

Nous avons effectué quelques mesures des taux de conversion après irradiation à -196° à une intensité de $6,7 \cdot 10^{14} \text{ eV gr}^{-1} \text{ min}^{-1}$. (figure 9).

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau III.

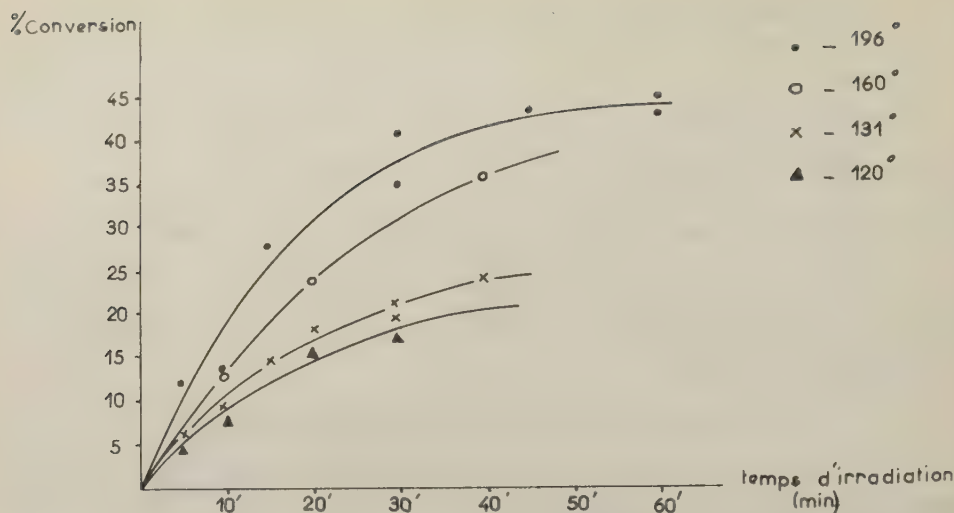


Figure 9 - Polymérisation du formaldéhyde solide à différentes températures (Intensité $6,710^{14}$ $\text{ev gr}^{-1} \text{min}^{-1}$).

Tableau III

Durée d'irradiation (min.)	doses $\text{eV/gr} \times 10^{-15}$	% conversion	G (-monomère) (nombre de molécules consommées pour 100 eV)
5	3,35	12,9	$7,8 \cdot 10^7$
10	6,7	19	
15	10	28,5	
20	13,4	38	$5,65 \cdot 10^7$
30	20	41	
45	30	43,4	
60	40	44,5	$2,2 \cdot 10^7$
120	80	52,5	
			$1,3 \cdot 10^7$

Ces résultats ne sont pas interprétables au point de vue cinétique puisque la réaction, ainsi que l'analyse thermique le montre, n'est pas isotherme.

Le G (-monomère) décroît rapidement avec la dose, selon un "effet de saturation" commun à plusieurs monomères solides [32, 96] et que nous retrouverons pour l'acétaldéhyde. Cet effet de saturation n'apparaît pas pour une dose critique mais semble progressif. Cela provient vraisemblablement de la destruction du réseau cristallin par la croissance des chaînes de polymère, dont la concentration augmente avec la dose.

Il faut souligner, comme l'a fait Tsuda [103], le rendement radiochimique exceptionnellement élevé de cette réaction.

Nous avons vérifié, par des expériences témoins sur du monomère non irradié, qu'il ne s'agit pas d'une polymérisation parasite due à une impureté contenue dans le monomère.

Tsuda [103] considère que la polymérisation n'a pas lieu déjà à -196° , mais à partir de -150° seulement.

Au cours de nos premières expériences, nous avons irradié le monomère aux rayons X à -196° avec une intensité de $3 \cdot 10^{17}$ eV $\text{gr}^{-1} \text{min}^{-1}$. pendant 1/2 heure et 1 heure, et constaté en fin d'expérience que le monomère était complètement polymérisé.

Par la suite, les analyses thermiques que nous avons effectuées ont confirmé que la réaction se produit déjà à -196° .

Polymérisation entre -160° et -118° (P.F.).

La polymérisation du formaldéhyde, irradié dans ce domaine de température, est comme nous l'avons vu plus haut, caractérisé par l'absence d'un post-effet violent au réchauffement, comme celui qu'on observe lorsqu'on irradie à de plus basses températures.

Ce résultat suggère que l'essentiel de la réaction se produit à la température même de l'irradiation. La différence qu'il y a entre la polymérisation de part et d'autre de -165° à -160° , confirmée par Tsuda [103], peut recevoir diverses interprétations que nous allons examiner ici.

Nous avons interprété les phénomènes observés aux très basses températures pour l'autoaccélération thermique de la réaction. A mesure que la température d'expérience augmente, la variation de la vitesse de réaction avec la température $\frac{d \log V_{pol.}}{dT} = \frac{E}{RT^2}$ diminue rapidement.

Inversement, l'écart critique entre la température T_c du cryostat et la température T du milieu réactionnel qui, rappelons-le, est égal à $\frac{RT^2}{E}$ augmente.

Ainsi pour une énergie d'activation de 2,5 Kc./mole, $\Delta T_{crit.}$ prendra les valeurs suivantes : 5° à -196° , 10° à -160° , $16,5^{\circ}$ à -130° , 20° à -118° (point de fusion).

La possibilité d'une "explosion thermique" diminue corrélativement, car la désactivation par consommation, fusion du monomère, destruction du réseau cristallin par le polymère peut intervenir avant que les conditions critiques ne soient atteintes.

De plus la polymérisation explosive sous irradiation devient théoriquement impossible pour des températures de cryostat $T_c > T_{fusion} - \frac{RT^2}{E} fu.$, c'est-à-dire dans le cas présent à -138° .

Une autre possibilité d'interprétation de la polymérisation entre -160° et -118° est l'existence d'une réaction de terminaison dans ce domaine de températures.

Cette interprétation est basée sur la mesure des vitesses de polymérisation en fonction de la température et de l'intensité d'irradiation.

Effet de la température.

Nous avons étudié la vitesse de polymérisation à -160° , -131° et -120° pour une intensité d'irradiation de $6,7 \cdot 10^{14}$ $\text{ev gr}^{-1} \text{min}^{-1}$. (figure 9).

Le tableau IV indique les résultats obtenus.

Tableau IV

Temps d'irradiation (min.)	- 160° (% conv.)	- 131° (% conv.)	- 120° (% conv.)
5		6,4	5,3
10	13,1	9,15	8,4
15		14,3	
20	24,3	17,2	16,5
30		20,85	18,3
40	36	24,2	
Vitesse initiale en % min.	1,3	1,05	0,9

L'énergie d'activation apparente dans ce domaine de températures est de l'ordre de $-0,2$ à $-0,3$ Kc./mole, contre $+2,5$ Kc./mole entre -196° et -165° .

Ce changement d'énergie d'activation peut s'interpréter par l'apparition d'une énergie d'activation de terminaison.

En effet, sans préjuger de la cinétique exacte de la polymérisation, l'énergie globale d'activation, que nous avons mesurée, est fonction de l'énergie d'activation $E_p = 2,5$ Kc./mole précédemment déterminé, et d'une énergie d'activation de terminaison E_t , affectée d'un coefficient négatif comme dans toutes les réactions en chaîne. Ainsi au lieu d'avoir, comme nous l'avons supposé :

$$E_g = E_p = 2,5 \text{ Kc./mole comme entre } -196^{\circ} \text{ et } -165^{\circ}$$

(pas de réaction de terminaison), nous avons :

$$E_g = E_p - K E_t = -0,2 \text{ Kc./mole}$$

entre -160° et -118° (P.F.).

Une telle énergie d'activation globale négative rend compte également de l'absence de polymérisation explosive dans ce domaine de température (pas d'autoaccélération thermique).

Effet de l'intensité.

Nous avons étudié la vitesse de polymérisation en fonction de l'intensité (rayons γ) à -131° entre $2,5 \cdot 10^{13}$ et $6,7 \cdot 10^{14}$ $\text{eV gr}^{-1} \text{min}^{-1}$. (figure 10).

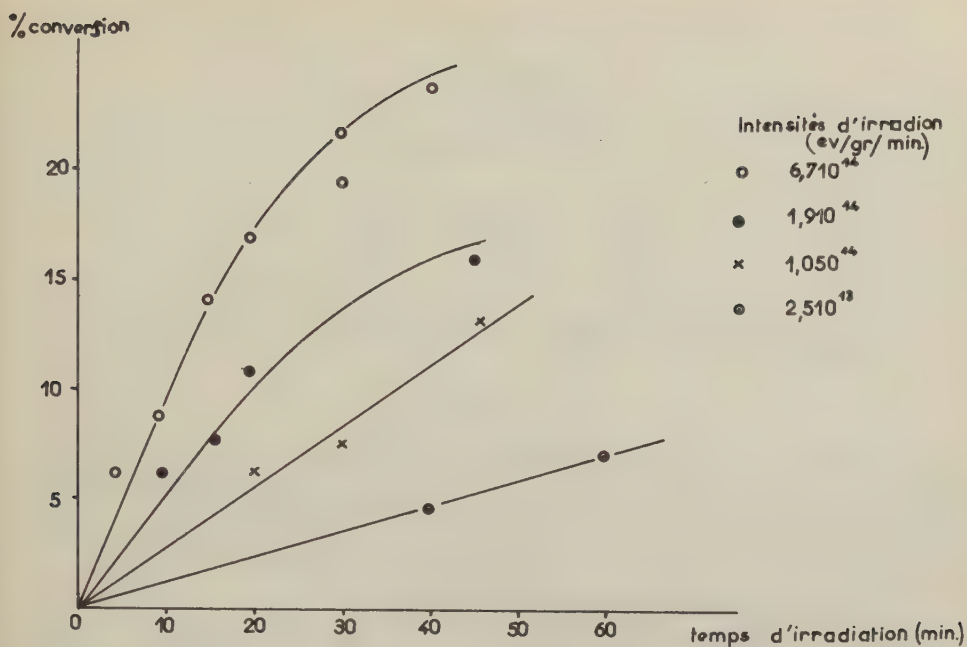


Figure 10 - Polymérisation du formaldéhyde à -131° .

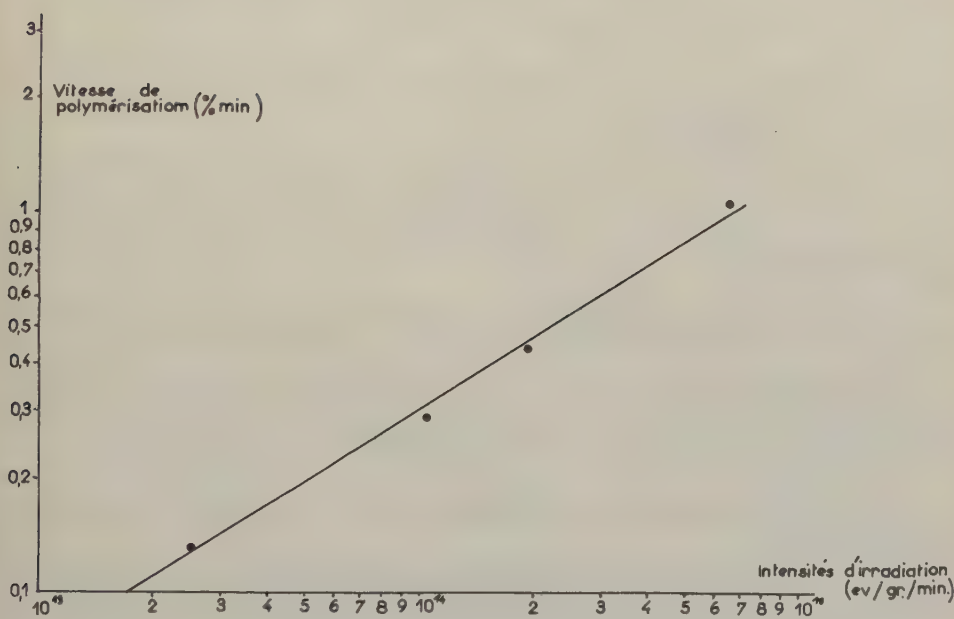


Figure 11 - Vitesses de polymérisation du formaldéhyde à -131° en fonction de l'intensité d'irradiation.

Les vitesses initiales de polymérisation sont les suivantes :

Tableau V

Intensités eV gr ⁻¹ min ⁻¹ .	0,25 10 ¹⁴	1,05 10 ¹⁴	1,9 10 ¹⁴	6,7 10 ¹⁴
Vitesses initiales (% min.)	0,13	0,29	0,44	1,05

En portant $\log V_{in.}$ en fonction de $\log I$ (figure 11) on obtient une droite de pente 0,65 et par conséquent :

$$V_{in.} = K I^{0,65}$$

ce qui indique une contribution des terminaisons bimoléculaires des chaînes entre elles (I) ou avec un centre actif primaire (II). En effet, en absence de toute terminaison, ou si la terminaison est monomoléculaire, $V_{in} \approx I$. Si la terminaison est bimoléculaire $V_{in} \approx \sqrt{I}$ ou $V \approx I^0$, selon que le mode de terminaison est (I) ou (II) (du moins pour une polymérisation radicalaire).

3/ Résonance paramagnétique électronique (1).

Nous avons étudié les radicaux libres formés par irradiation γ , X et U.V. du formaldéhyde solide et du polyformaldéhyde par résonance paramagnétique électronique. (R.P.E.).

Etant donné la très grande réactivité du formaldéhyde, nous avons effectué toutes les irradiations à - 196° pour éviter la superposition du spectre des radicaux du polymère à ceux du monomère.

Les échantillons de ce monomère (0,2 gr environ) sont scellés sous un vide de 10⁻⁴ mm Hg dans des ampoules de quartz spécial ne donnant pas de spectre R.P.E. parasite par irradiation.

Les intensités d'irradiation étaient 5 10¹⁴ eV gr⁻¹ min⁻¹. (rayons γ) et 1,9 10¹⁶ eV gr⁻¹ min⁻¹. à 1,8 10¹⁸ eV gr⁻¹ min⁻¹. (rayons X). Après irradiation à - 196°, l'ampoule de monomère est introduite dans la cavité résonnante du spectrographe R.P.E. [111], dont on peut régler la température jusqu'à - 190° [98].

Les spectres enregistrés sont les spectres dérivés (énergie du rayonnement électromagnétique absorbé en fonction du champ magnétique appliqué).

Pour connaître la concentration des radicaux, on effectue la double intégration de ces spectres et l'on compare avec un échantillon de diphényl-picryl-hydrazyl (D.P.P.H.) en solution benzénique de concentration connue.

Résultats.

Le spectre obtenu après irradiation X ou γ se compose de deux doublets (figure 12 a) :

- 1 doublet bien résolu d'écartement 130 Gauss (spectre A) ;
- 1 doublet mal résolu d'écartement 12 Gauss environ (spectre B).

(1) Les expériences de R.P.E. et leur interprétation ont été effectuées en collaboration avec Mme Marx, à qui j'exprime mes remerciements.

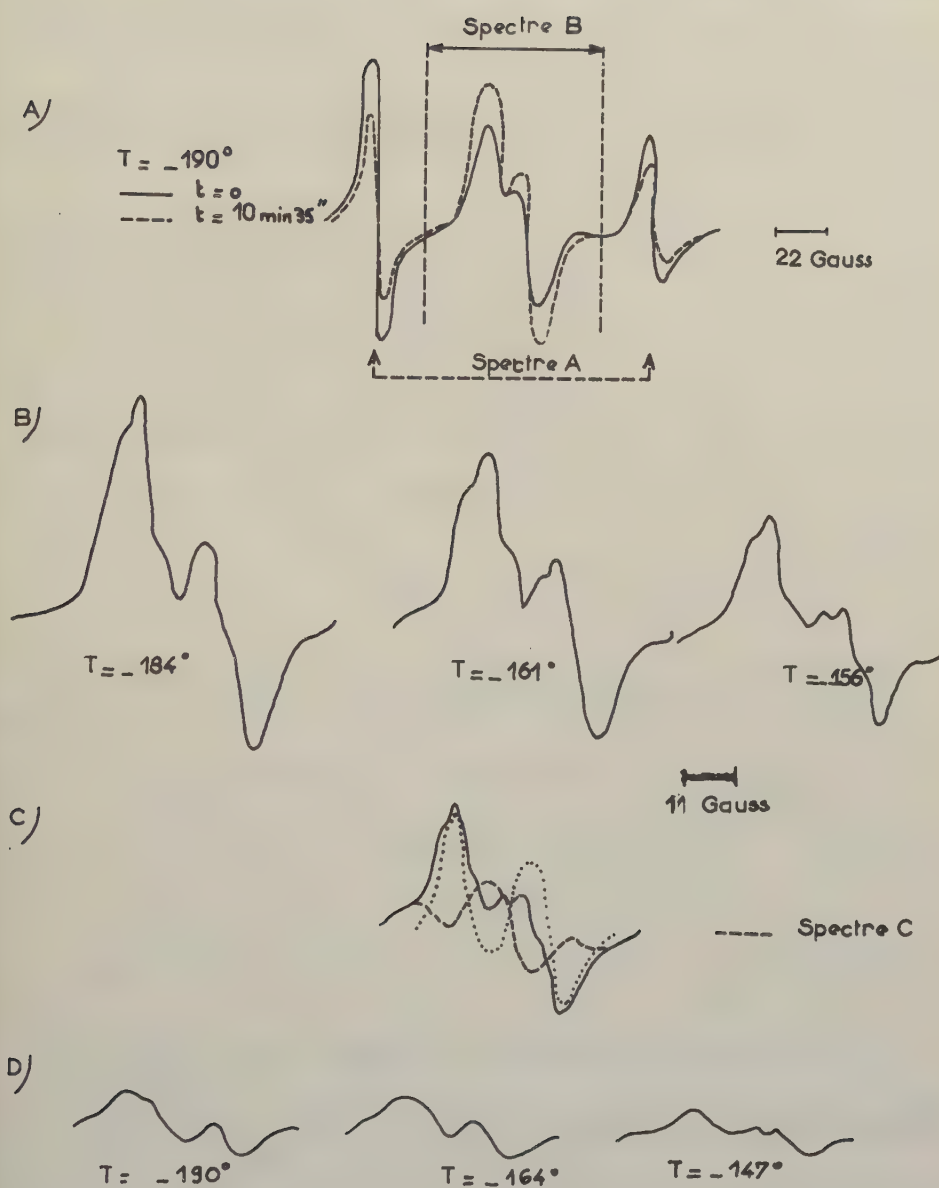


Figure 12 - Spectres RPE du formaldéhyde.

Le spectre B évolue d'une manière irréversible lorsqu'on augmente la température (figure 12 b).

On peut alors mettre en évidence un troisième spectre, superposé au spectre B, de faible intensité, qui serait un triplet d'écartement 17 Gauss environ (spectre C) (figure 12 c).

Le spectre A ne s'observe que si l'on effectue la mesure immédiatement après irradiation à forte intensité pour que l'irradiation puisse être effectuée en quelques minutes avec une dose suffisante (ex. $I = 1,8 \cdot 10^{18} \text{ eV gr}^{-1} \text{ min}^{-1}$, Dose = $9 \cdot 10^{18} \text{ eV/gr}$).

Le spectre A disparaît rapidement lorsqu'on augmente la température et nous ne l'avons plus observé au-dessus de -170° environ. L'intensité du spectre B augmente par contre à mesure que A décroît et d'une quantité équivalente (figure 14 a). Il semble donc que les radicaux B résultant d'une transformation ou d'une réaction des radicaux A avec le monomère.

Après irradiation à faible intensité ($4,8 \cdot 10^{14} \text{ eV gr}^{-1} \text{ min}^{-1}$) à -196° , pendant plusieurs jours, on n'observe pratiquement plus que le spectre B. Dans ces conditions, la concentration des centres correspondant au spectre B ne varie pas entre -190° et -165° .

La recombinaison des radicaux s'effectue à partir de -165° (figure 13).

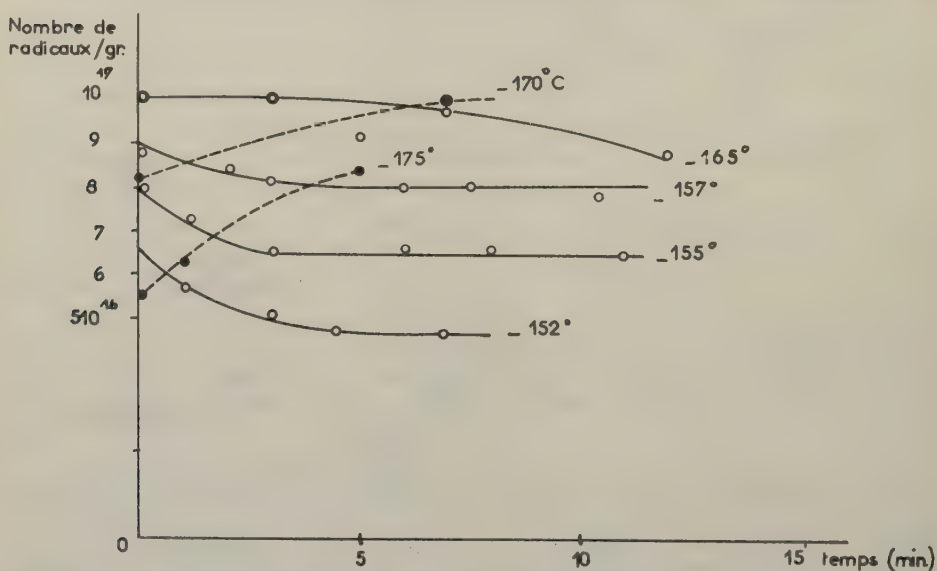


Figure 13 - Variation du nombre de radicaux correspondant aux spectres B et C en fonction du temps et de la température.

Aux températures supérieures à -165° , la concentration décroît pendant quelques minutes, puis demeure constante. Lorsque l'on augmente la température, la concentration des radicaux décroît de nouveau, puis demeure constante.

L'énergie d'activation, de recombinaison des radicaux mesurée à partir des vitesses de décroissance du nombre de radicaux (avant d'atteindre les paliers de concentration) est de l'ordre de 5 à 6 Kc./mole.

Les mesures ne sont possibles que jusqu'à - 145°, - 150° ; en effet, à cette température, le monomère polymérise rapidement et se convertit presque totalement en polymère (1).

En refroidissant de nouveau l'échantillon à - 190°, il persiste un signal très faible mais nettement distinct du bruit de fond.

La structure de ce signal n'a pu être analysée avec certitude, il semblerait que ce soit un doublet type B. Ce résultat montre qu'il reste des radicaux piégés dans la masse du polymère.

Le rendement radiochimique (nombre de radicaux formés par gr et par 100 eV) décroît légèrement avec la dose par un effet de saturation dû à la recombinaison des radicaux à - 196° lorsque leur concentration devient trop importante [112] :

Tableau VI

Intensité d'irradiation (eV gr ⁻¹ min ⁻¹ .)	Dose (eV/gr)	G (R')
1,9 10 ¹⁶	5,75 10 ¹⁷	3,7
4,8 10 ¹⁴	3,14 10 ¹⁸	3,3
1,26 10 ¹⁷	3,78 10 ¹⁸	2,9
1,26 10 ¹⁷	5,75 10 ¹⁸	2,5

Irradiations U.V.

Nous avons irradié le formaldéhyde aux rayons U.V. avec une lampe à vapeur de mercure à - 196°C. Le signal R.P.E. obtenu est identique au spectre B, mais peu intense, même après irradiation prolongée (figure 12 d).

Des expériences qualitatives effectuées parallèlement nous ont montré que le formaldéhyde solide se polymérise par irradiation U.V. ($\lambda_{abs.}$: 2 500 - 3 700 Å). Le monomère était déposé en couche mince (~ 0,5 cm d'épaisseur) sur la face plane d'une ampoule de quartz immergée dans l'azote liquide. Après irradiation et fusion du monomère résiduel, il reste une couche d'environ 1 mm de polymère, conservant la forme extérieure des cristaux, sur la paroi exposée directement aux rayons U.V.

La pénétration du milieu cristallin par les U.V. est donc faible, ce qui explique la faible intensité des spectres RPE obtenus dans ces conditions.

Interprétation.

Dans notre première interprétation [113], nous avons attribué le spectre B au radical H-C = 0.

Par la suite l'étude par R.P.E. de la photolyse à 4°K du formaldéhyde dans une matrice d'argon [114] et de la réaction

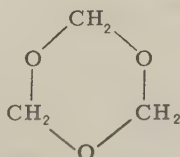


(1) La polymérisation "explosive" lors des expériences de R.P.E. s'observe à plus haute température que pour les expériences d'analyse thermique que nous avons décrites. Nous y voyons deux raisons : un rapport surface/volume plus important pour le milieu réactionnel dans le 1er cas que dans le 2ème (12 cm⁻¹ contre 3 cm⁻¹) et un refroidissement plus efficace décrit dans la référence 98.

a montré qu'en fait c'est le spectre A, et non le spectre B, qui est celui du radical formyl, confirmant ainsi les interprétations de Gordy et coll. [115, 116] sur la radiolyse de l'acide formique solide et celles d'Alger et coll. [112] sur la photolyse du méthanol solide.

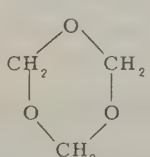
Le spectre B, qui provient de la transformation du spectre A, résulterait alors de la réaction du radical formyl avec le monomère.

Pour essayer d'éclaircir ce point, nous avons étudié par R.P.E. les radicaux créés par irradiation γ du polyformaldéhyde linéaire et du trioxane :



Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau VII.

Tableau VII

Nature du polymère irradié	Température d'irradiation	Spectre au voisinage de T. irradi.	Evolution au réchauffement	Interprétation
$(\text{O}-\text{CH}_2)_n$ linéaire	- 196° - 150° (réf. 117)	1+3 raies (Fig. 14 a)	$1 + 3 \longrightarrow 2$ (vers 20°)	$\sim\text{O}-\text{CH}_2-\dot{\text{O}}$ (1 raie) $\sim\text{O}-\text{CH}_2-\text{O}-\dot{\text{C}}\text{H}_2$ (3 raies) $\sim\text{O}-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{O}\sim$ (2 raies)
$(\text{O}-\text{CH}_2)_n$ linéaire	+ 20° (présent travail + réf. 118)	2 raies (Fig. 14 b)		$\sim\text{O}-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{O}\sim$ (2 raies)
Trioxane 	- 196°	1+2+3 raies (Fig. 14 c)	2 raies (vers 0°)	$\sim\text{O}-\text{CH}_2-\dot{\text{O}}$ (1 raie) $\sim\text{CH}_2-\text{O}-\dot{\text{C}}\text{H}_2$ (3 raies) $\sim\text{O}-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{O}\sim$ (2 raies)

L'écartement des raies du doublet est de 12 à 14 Gauss, comme pour le doublet B du monomère irradié.

Le radical correspondant au spectre B serait donc probablement $\sim\text{O}-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{O}\sim$.

Le spectre C (3 raies) proviendrait soit de la radiolyse du polyformaldéhyde formé en cours d'irradiation à - 196°, et deviendrait détectable au moment où l'intensité du spectre B qui lui est superposé commence à dé-

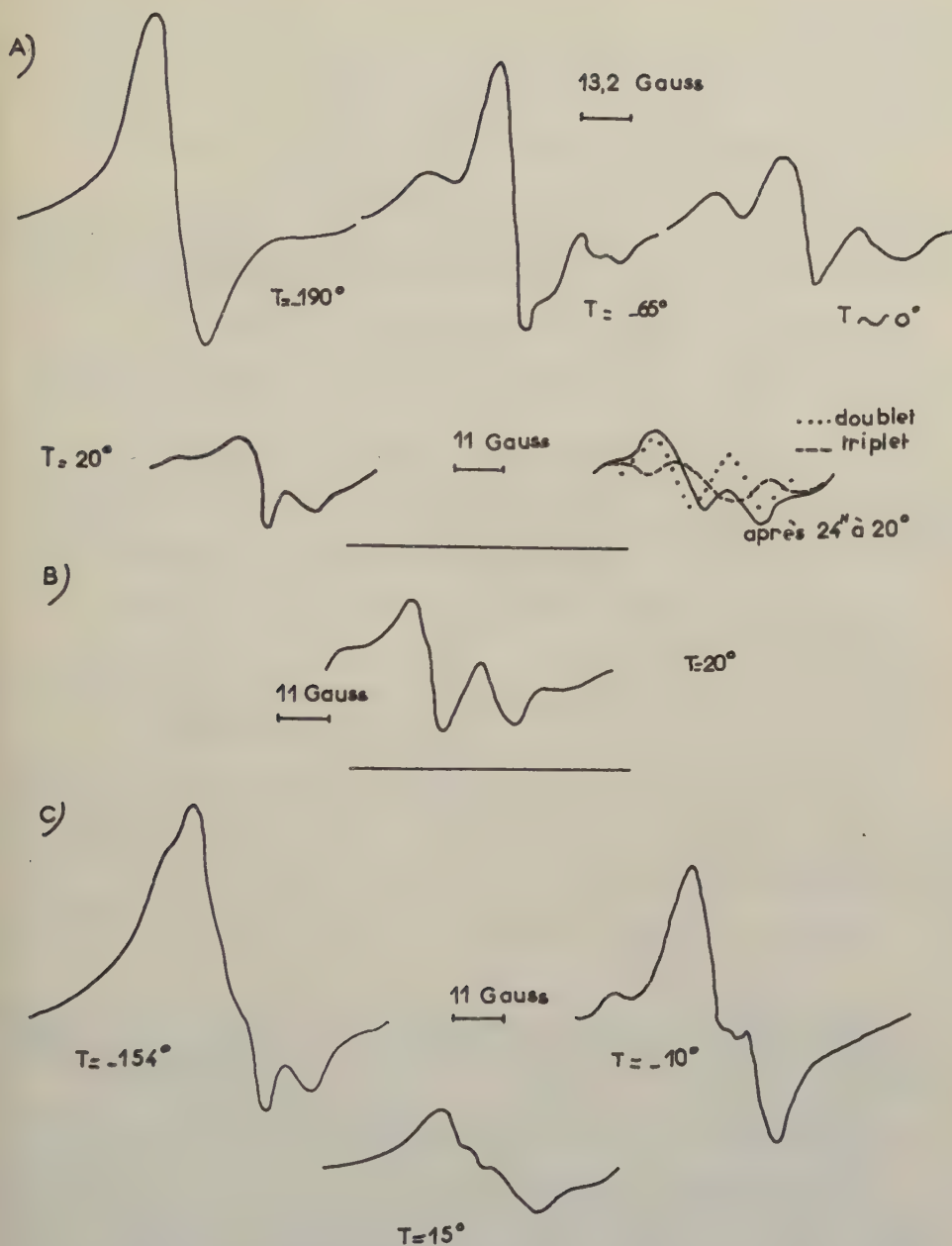
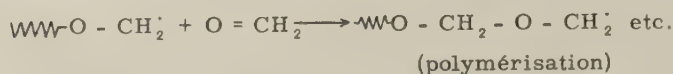
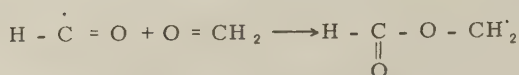
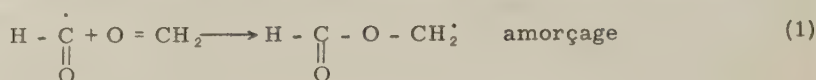


Figure 14 - Spectre RPE du polyformaldéhyde

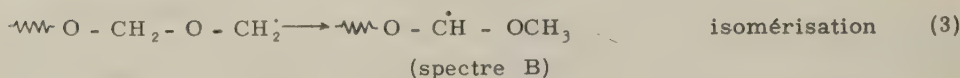
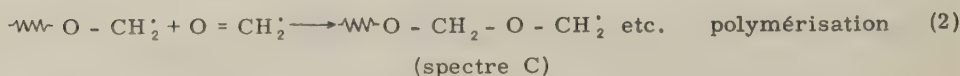
croître par suite de la recombinaison des radicaux correspondants, soit de la réaction :



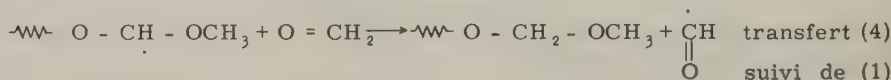
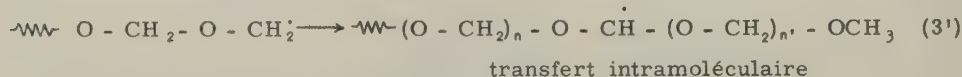
Nous avons essayé d'interpréter cet ensemble de résultats à partir du schéma réactionnel suivant, que nous proposons sous toutes réserves.



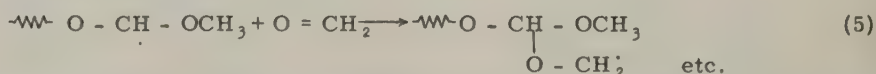
(spectre A)



ou éventuellement :



ou éventuellement :



L'hypothèse de l'existence des réactions (3) et (3') repose sur la transformation triplet $\longrightarrow$ doublet du spectre R.P.E. du polyformaldéhyde linéaire et cyclique à température ordinaire, que nous avons signalée plus haut.

Cette hypothèse pose le problème de la température locale au voisinage de la chaîne croissante, nous aurons l'occasion d'en discuter plus loin.

Si les réactions (4) et (5) sont beaucoup plus lentes que (1) et (2), c'est le radical $\sim\sim\sim\text{O} - \text{CH} - \text{O}\sim\sim$ qui aura la plus grande durée de vie, et dont on observera le spectre. Malgré la difficulté d'interprétation du spectre R.P.E. du formaldéhyde solide par une polymérisation radicalaire, nous avons quelques raisons de penser qu'une partie au moins de la polymérisation s'effectue selon ce mécanisme.

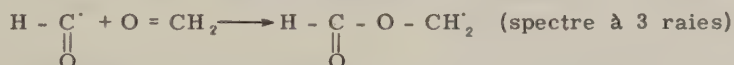
1/ L'irradiation U.V. donne le même spectre R.P.E. que l'irradiation X ou γ et provoque également la polymérisation du monomère solide. Il est

peu probable que l'énergie du rayonnement U.V. utilisé (4 à 5 eV) soit suffisante pour ioniser les molécules de formaldéhyde solide. En effet, en phase solide, le potentiel d'ionisation I est donné par la relation [119, 120] $I = I_0 - 2 W$; I_0 est le potentiel d'ionisation du composé gazeux (10,8 eV pour le formaldéhyde [61]), W l'énergie de polarisation des molécules, qui est de l'ordre de 1 à 2 eV, il est donc probable que $I_{\text{CH}_2\text{O solide}} > 4 \text{ à } 5 \text{ eV}$. Les centres actifs ne seraient donc pas des ions mais des radicaux libres.

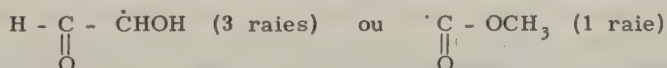
2/ Il reste des radicaux libres piégés après la polymérisation rapide qui se déclenche vers -150° au cours des expériences de R.P.E. Nous avons vu que cette réaction s'accompagne d'une élévation importante de température, et que la transformation en polymère est presque totale. Il est donc vraisemblable que ce sont des radicaux macromoléculaires.

3/ La recombinaison des radicaux mise en évidence par R.P.E. ne se produit qu'à partir de $\sim -165^\circ$, et c'est à partir de cette température que l'étude de la cinétique de polymérisation indique une réaction de terminaison bimoléculaire des chaînes.

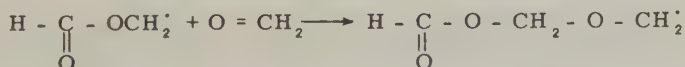
4/ La réaction de $\dot{\text{C}}\text{HO}$ avec le monomère peut être soit un transfert avec régénération de $\dot{\text{C}}\text{HO}$, donc pas de changement de spectre, soit une addition sur la double liaison $C = O$. La polarité des molécules et les énergies de liaisons $C - C = 60 \text{ Kc}$, $C - O = 75 \text{ Kc}$, sont telles que la réaction d'addition au premier stade serait vraisemblablement :



en supposant que ce dernier radical s'isomérise, on aurait :



(ce qui pourrait s'interpréter éventuellement par le spectre C). Le spectre à 2 raies écartées de 12 Gauss que l'on obtient (spectre B) correspond au radical $\cdot\text{O} - \text{CH} - \text{O} \cdot$. Un tel radical ne peut se former qu'à partir du stade suivant, c'est-à-dire :



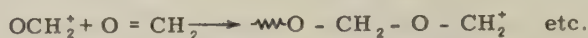
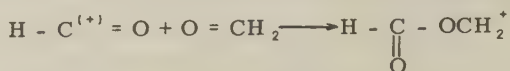
s'isomérisant en $\text{H} - \underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}} - \text{O} - \dot{\text{C}}\text{H} - \text{OCH}_3$,

Le radical $-\text{OCH}_2 \cdot$ pourrait donc se propager par addition sur $C = O$ et participer à la polymérisation.

Remarquons pour terminer que la R.P.E. permettrait de déceler les ions moléculaires tels que $(\text{CH}_2\text{O})^+$ ou $(\text{CH}_2\text{O})^-$ donnant un spectre à 1 raie ou à 3 raies selon que l'électron célibataire est porté par l'oxygène ou par le carbone. Une telle éventualité est exclue dans le cas présent puisque les seuls centres paramagnétiques sont le radical $\text{H} - \underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}} \cdot$ (spectre A) qui donne

naissance aux radicaux correspondant aux spectres B et C par réaction avec le monomère.

Par contre, il n'est pas exclu que des ions fragments tels que $(\text{CHO})^+$ par exemple, qui ne sont pas détectables par R. P. E. (non paramagnétiques), puissent amorcer une réaction de polymérisation ionique, ainsi :



II - POLYMERISATION DU FORMALDEHYDE EN PHASE LIQUIDE -

1/ Polymérisation en masse.

a) Effet de la température.

La polymérisation en masse du formaldéhyde a été étudiée à -116° et -78° . Au-dessus de cette température la polymérisation thermique devient trop importante pour qu'une étude quantitative soit possible.

Pour une intensité de $6,9 \cdot 10^{14} \text{ eV gr}^{-1} \text{ min}^{-1}$, la vitesse de polymérisation est de 0,45 % min. à -78° et 0,12 % min. à -116° , soit respectivement $2,5 \cdot 10^{-3} \text{ moles l}^{-1} \text{ sec}^{-1}$ et $4 \cdot 10^{-4} \text{ moles l}^{-1} \text{ sec}^{-1}$.

Le rapport des deux vitesses de polymérisation correspond à une énergie d'activation de 2,1 Kc./mole.

La vitesse de polymérisation qui, pour cette même intensité d'irradiation, est de 0,9 % min. à -120° (soit $2^\circ > P.$ fusion), passe à 0,12 % min. à -116° ($2^\circ < P.$ fusion).

La vitesse de polymérisation subit donc une brusque diminution au passage de la phase solide à la phase liquide, (figure 15), comme cela a été observé pour plusieurs monomères polymérisables à l'état solide, entre autres l'acrylonitrile [96] et le styrène [91].

b) Effet de l'intensité.

La vitesse de polymérisation en fonction de l'intensité d'irradiation a été étudiée à -78° aux intensités suivantes (figure 16) :

$3 \cdot 10^{13} \text{ eV gr}^{-1} \text{ min}^{-1}$, $10,5 \cdot 10^{13} \text{ eV gr}^{-1} \text{ min}^{-1}$, $6,9 \cdot 10^{14} \text{ eV gr}^{-1} \text{ min}^{-1}$.

Les vitesses initiales correspondantes sont égales respectivement à 0,052 % min., 0,12 % min., 0,45 % min., soit :

$$0,26 \cdot 10^{-3} ; 0,6 \cdot 10^{-3} ; 2,4 \cdot 10^{-3} \text{ moles l}^{-1} \text{ sec}^{-1}$$

En portant $\log V_p$ en fonction de $\log I$, on obtient une droite de pente 0,7 et par conséquent :

$$V_p = K I^{0,7}$$

Ce résultat montre, comme nous l'avons vu, qu'une partie des centres actifs disparaît par une réaction bimoléculaire (deux chaînes croissantes radicalaires ou une chaîne ionique et un ion de signe contraire).

La polymérisation s'effectue en milieu hétérogène, le polymère étant

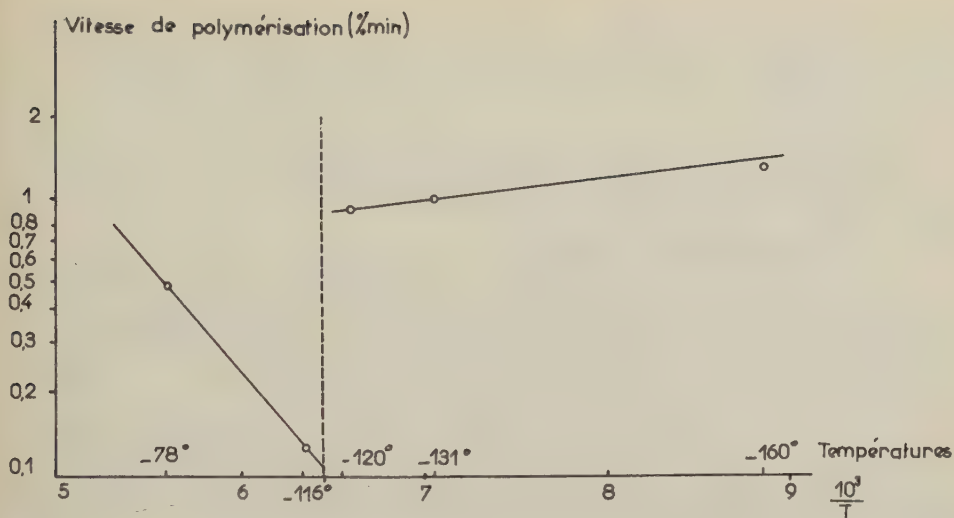


Figure 15 - Vitesse de polymérisation du formaldéhyde en fonction de la température (Intensité $6,710^{14}$ ev/gr/min).

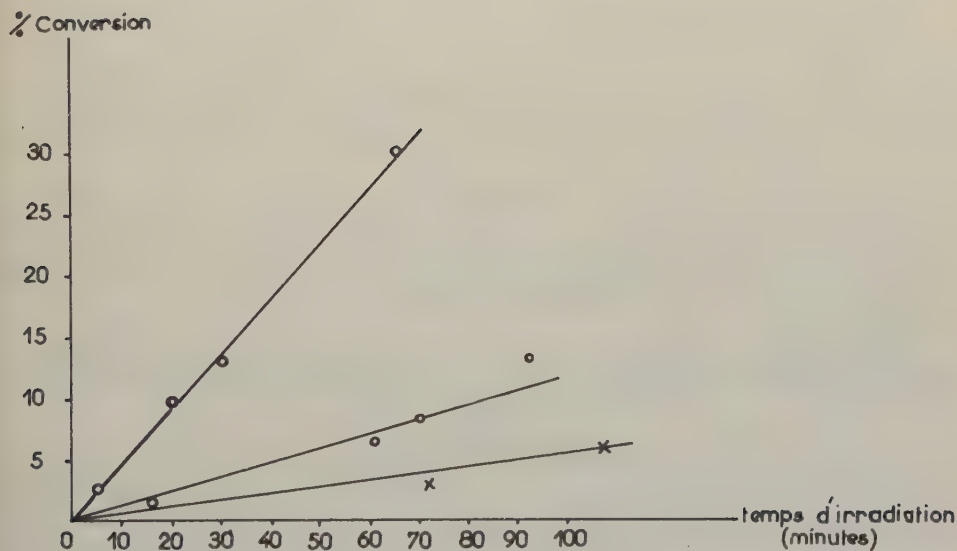


Figure 16 - Polymérisation du formaldéhyde à -78° intensités

○ $6,910^{14}$ ev/gr./min.

○ $1,0510^{14}$ ev/gr./min.

× 310^{13}

insoluble dans le monomère (et dans tout autre solvant, du moins à froid). Aux températures auxquelles nous avons travaillé, le polymère ne précipite pas mais forme un gel très compact, même pour des taux de conversion infimes ($\sim 0,1\%$).

Il est donc possible qu'une partie des centres actifs soient occlus [31] et que par conséquent la terminaison des chaînes soit partiellement d'ordre 1, ce qui rendrait compte d'un exposant de l'intensité compris entre 0,5 et 1.

2/ Polymérisation en solution.

Nous avons étudié principalement la polymérisation du formaldéhyde dans l'éther à -78° pour une intensité d'irradiation de $6,9 \cdot 10^{14}$ eV $\text{gr}^{-1} \text{min}^{-1}$, en faisant varier la concentration de monomère de 4 à 30 moles/litre. (D'après Kékule [122], la densité du monomère est 0,915 à -80° , la concentration du monomère pur est donc de 30,6 moles/litre).

Nous avons effectué des irradiations pendant des temps généralement inférieurs à 3 heures de façon à obtenir des taux de conversion n'excédant pas 10 %. Sans quoi le gel de polymère est très compact et l'élimination du solvant et du monomère résiduel par distillation entre -80° et -196° (voir chapitre II) devient extrêmement longue (4 ou 5 heures parfois), ce qui risque de produire des effets secondaires dus à la polymérisation purement thermique du monomère.

Nous avons constaté que la vitesse de polymérisation décroît très rapidement avec la concentration du monomère (figure 17). Ainsi, pour une diminution de moitié de la concentration, la vitesse de polymérisation passe de $2,5 \cdot 10^{-3}$ moles $\text{l}^{-1} \text{sec}^{-1}$ (CH_2O 100 %) à 10^{-4} moles $\text{l}^{-1} \text{sec}^{-1}$, soit une diminution d'un coefficient 25.

Aux dilutions les plus grandes, 12 à 4 moles/litre, la vitesse de polymérisation décroît à peu près avec le carré de la concentration.

Quelques expériences effectuées avec d'autres solvants (figure 17) (acétone, chlorure de méthyl, chlorure de méthylène, toluène) montrent que cette réduction très importante de la vitesse de polymérisation du formaldéhyde serait un phénomène général dépendant peu de la nature du solvant.

Il ne semble pas qu'un changement d'état physique du milieu avec la dilution joue un rôle, comme dans certaines polymérisations vinyliques [31], par exemple par précipitation du polymère formé, puisque de toutes façons le polymère formé est toujours insoluble dans le solvant, quelle que soit la concentration de celui-ci et le taux de conversion en polymère.

A défaut d'un schéma cinétique connu pouvant rendre compte des phénomènes observés, nous proposerons, sous toutes réserves, les interprétations suivantes :

1/ Nous avons vu dans l'introduction qu'une des propriétés les plus caractéristiques du formaldéhyde est sa polymérisation thermique, dont on ne connaît pas le mécanisme exact. Cette réaction est déjà sensible à -80° et devient très rapide dès -20° .

Il se peut que la croissance des chaînes créées par amorçage radiochimique provoque accessoirement la polymérisation thermique des molécules voisines.

On pourrait expliquer alors la valeur anormalement élevée du rendement G (-monomère) $\sim 10^7$ par rapport aux autres monomères [123], et le fait que

l'exposant de la concentration en monomère dans l'expression de la vitesse de polymérisation soit beaucoup plus élevé que dans le cas des polymérisations radiochimiques ordinaires.

2/ La polymérisation en solution concentrée ou dans le monomère pur serait suffisamment rapide pour que la croissance des chaînes individuelles s'effectue dans des conditions adiabatiques, et cela d'autant plus que le milieu est rigide (gel) et que l'échange thermique par convection est probablement très faible.

Si l'on augmente la concentration en solvant, la vitesse de polymérisation sera ralentie d'abord par simple effet de dilution, ensuite par dissipation de la chaleur de réaction par les molécules inertes de solvant.

Ainsi, à mesure que la dilution augmente, la réaction à l'échelle moléculaire tendrait à passer des conditions adiabatiques (réaction autoaccélérée).

$$\frac{-dM}{dt} = A (M) \exp \left(\frac{-E_p}{RT} \right) = \frac{\gamma}{q} \frac{dT}{dt}$$

à des conditions isothermes (vitesse constante) :

$$\frac{dT}{dt} = 0, \quad \frac{\alpha}{q} (T - \bar{T}) = A (M) \exp \left(\frac{-E_p}{RT} \right)$$

γ = chaleur spécifique du milieu,

q = chaleur de polymérisation,

α = coefficient d'échange thermique entre la chaîne croissante à la température T et son environnement à $\bar{T}$.

Remarquons que, si la durée de vie des chaînes est suffisamment courte, la réaction à l'échelle macroscopique pourra apparaître comme isotherme, même si elle est adiabatique à l'échelle moléculaire.

Action des inhibiteurs de polymérisation radicalaire.

Nous avons fait quelques expériences avec le DPPH et la benzoquinone. Ces réactifs sont insolubles dans le monomère, de sorte que nous les avons utilisés en solution dans le toluène, le chlorure de méthylène, l'éther éthylique. Nous avons constaté que le DPPH, à la concentration de $5 \cdot 10^{-6}$ mole/cm³, réduit la vitesse de polymérisation d'un coefficient 2 à 3 et que la benzoquinone, à la concentration 10^{-4} mole/cm³, n'a pas d'influence sensible sur la polymérisation. Par contre, l'oxygène est un inhibiteur très efficace de la polymérisation aux basses températures.

Okamura et coll. [32] mentionnent également l'effet retardateur du DPPH et de l'hydroquinone sur la polymérisation radiochimique du formaldéhyde.

Action des rayons U.V.

Comme nous l'avons vu dans l'introduction, Okamura et coll. [32] ont montré que le formaldéhyde anhydre se polymérise sous l'influence des rayons U.V. d'une lampe à vapeur de mercure ($2500 < \lambda < 3700 \text{ Å}$) entre -100° et $+100^\circ$.

La polymérisation photochimique est inhibée par le DPPH et l'hydroquinone [32] ainsi que par l'oxygène [33].

Elle est accélérée par des sensibilisateurs tels que la benzophénone, l'acétophénone et le peroxyde de benzoyle [33]. Nous avons effectué quelques expériences d'irradiation U.V. du formaldéhyde à -80° avec une lampe à vapeur de mercure, dans les mêmes conditions que pour l'irradiation en phase solide (voir page 42) et constaté une polymérisation totale en quelques minutes.

Mécanisme de la réaction.

L'effet des inhibiteurs de polymérisation radicalaire et l'amorçage par irradiation U.V. (énergie 4 à 5 eV) nous suggèrent que la polymérisation en phase liquide serait, au moins en partie, radicalaire.

Il est difficile, par contre, de prouver l'existence parallèle d'une polymérisation ionique à partir de nos résultats.

III - MASSES MOLECULAIRES -

Il est d'usage, depuis les travaux des chercheurs de Du Pont De Nemours [124], de comparer les masses moléculaires du polyformaldéhyde préparé par différentes méthodes à partir des viscosités inhérentes des solutions de ce polymère dans le p. chlorophénol à 60° ou dans la diméthyl formamide à 120° à la concentration 0,5 gr/100 cm³.

Dans le cas présent, les mesures ont été faites à 65° dans le p. chlorophénol, car le polymère commence à précipiter à 60° (voir chapitre II, 3).

Les résultats obtenus pour différentes conditions d'irradiation sont rassemblés dans le tableau ci-dessous.

Tableau VIII

Température d'irradiation	Dose (eV/gr)	$\eta_{\text{inhérente}} = \frac{\log_e \eta_r}{C}$ (dl./gr)
- 196°	2,3 10^{16}	4,6
"	6,8 10^{16}	3,4
"	4,8 10^{17}	4,7
"	2,6 10^{18}	2,6
"	5,2 10^{18}	0,83
"	1,5 10^{16}	4,1
"	4,5 10^{16}	4,8
"	2,1 10^{15}	4,46
- 131°	6,3 10^{15}	4,9
"	1,15 10^{16}	4,45
"	1,9 10^{16}	4,32
"	2,3 10^{16}	4,3
- 80°	1,7 10^{15}	1,4
"	1,5 10^{16}	1,38
"	6,8 10^{17}	1,9

Nous voyons qu'en phase solide, sauf pour les fortes doses ($> 10^{18}$ eV/gr), les masses moléculaires sont pratiquement indépendantes de la dose et de la température d'irradiation. Pour les plus fortes doses η_{inh} décroît corrélativement à G (-monomère), ce qui correspond à l'effet de saturation que nous avons mentionné (chapitre III, paragraphe I, 2ème partie).

Les masses moléculaires des polymères formés en post-effet après irradiation à -196° et sous irradiation (-160° , -131°) étant équivalentes, il est probable qu'un même centre actif puisse initier plusieurs chaînes matérielles successives grâce à une réaction de transfert s'effectuant par exemple selon le schéma réactionnel proposé à partir des résultats de la R.P.E.

Les masses moléculaires pour la polymérisation en phase liquide sont nettement inférieures à celles obtenues en phase solide, probablement par augmentation des vitesses de transfert et de terminaison des chaînes.

IV - DISCUSSION GENERALE DES RESULTATS

A partir des résultats que nous avons exposés, nous allons maintenant essayer de donner une vue d'ensemble de la polymérisation radiochimique du formaldéhyde.

En ce qui concerne la polymérisation à l'état solide du formaldéhyde, il semble y avoir deux domaines de températures : -196° à -165° ; -165° au point de fusion (-118°) (1).

Dans le premier domaine, la polymérisation se produit déjà à -196° , sans terminaison des chaînes, de sorte qu'il y a accumulation des centres actifs au cours de l'irradiation. Lorsque la concentration des chaînes croissantes devient importante, ou qu'on laisse le monomère se réchauffer, il se produit une réaction rapide qui peut s'interpréter par la théorie des explosions thermiques de Semenov. L'application de cette théorie permet d'évaluer l'énergie d'activation de la réaction à 2,5 Kc./mole.

Lorsque le monomère est irradié à -160° et au-dessus, ces phénomènes ne se produisent plus, tout se passe comme si les chaînes étaient, en majeure partie, créées et terminées sous irradiation.

Bien que la cinétique de polymérisation soit probablement très complexe dans cette zone de température, la diminution de l'énergie globale d'activation de 2,5 Kc. à $-0,2$ Kc./mole ainsi que l'effet de l'intensité sur la vitesse globale s'interprètent par une terminaison partiellement bimoléculaire des chaînes.

Certaines observations nous permettent de penser que, même dans ce domaine de température, il reste des centres actifs piégés en fin d'irradiation, mais en concentration moindre qu'aux plus basses températures.

Une autre caractéristique de la polymérisation du formaldéhyde solide est l'indépendance à peu près totale des masses moléculaires vis-à-vis des températures et doses d'irradiation, que la polymérisation soit "explosive" ou non, et la longueur des chaînes cinétiques qui peut atteindre 10^7 unités monomère $\left(\frac{G(-\text{monomère})}{G(\text{centres actifs})} \right)$.

(1) D'après les mesures de chaleurs spécifiques effectuées par M. Dworkin (résultats non publiés), il semble qu'il n'y ait pas de point de transition entre -196° et -118°C qui puisse rendre compte de l'existence de ces deux domaines.

Nous en proposons, sous toutes réserves, l'interprétation suivante : la chaîne, une fois amorcée, se propage rapidement dans des conditions locales presque adiabatiques, de sorte qu'au voisinage de la chaîne croissante la température réelle est supérieure à la température moyenne du milieu et à peu près indépendante de celle-ci.

Les énergies d'activation mesurées ne dépendraient en fait que de l'amorçage et de la terminaison des chaînes qui eux peuvent dépendre de la température moyenne du milieu.

L'énergie d'activation de propagation réelle ne serait pas accessible puisque la vitesse de propagation est proportionnelle à $\exp\left(\frac{-E_p}{RT}\right)$ avec T croissant constamment au cours de la propagation de la chaîne.

La réactivité du monomère solide, qui est grande en particulier à cause de conditions stériques favorables (Schneider et Bernstein [125]), serait en quelque sorte amplifiée par la lenteur de la dissipation dans le réseau cristallin, de la chaleur dégagée par la réaction.

Nous avons proposé une interprétation à peu près analogue pour la polymérisation en masse du monomère liquide entre -116° et -78° .

Cette polymérisation est, toutes choses égales, moins rapide qu'en phase solide, probablement en raison d'une orientation moins favorable des molécules de monomère et d'une plus faible durée de vie des centres actifs.

En ce qui concerne le mécanisme de cette réaction, l'ensemble de nos résultats peut s'interpréter par un mécanisme radicalaire. Etant donné que le formaldéhyde se polymérise très rapidement aux basses températures, aussi bien par un mécanisme anionique que cationique, il n'est pas exclu que la durée de vie des ions créés par irradiation soit suffisante pour amorcer une polymérisation. Aucune preuve certaine, parmi nos résultats, ne vient à l'appui d'une telle hypothèse.

CHAPITRE IV

POLYMÉRISATION DE L'ACÉTALDEHYDE

I - POLYMERISATION A L'ETAT SOLIDE -

Comme pour l'étude de la polymérisation du formaldéhyde, et pour les raisons que nous avons exposées au chapitre III (début), nous avons utilisé 3 méthodes :

- l'analyse thermique ;
- la mesure gravimétrique des taux de conversion ;
- la résonance paramagnétique électronique.

1/ Analyse thermique.

L'acétaldéhyde, comme nous l'avons vu, possède une aptitude particulière à se polymériser à son point de fusion (Letort et coll. [43]). Le problème se pose donc de savoir si les centres actifs, créés en phase solide par irradiation X et γ , peuvent déclencher la polymérisation en dessous du point de fusion (-123° , 5) ou seulement à la fusion. Pour mettre en évidence une telle réaction, nous avons irradié le monomère à -196° , -150° , -131° avec des doses de $1,8 \cdot 10^{18}$ à 10^{20} eV/gr, et suivi la réaction en post-effet au réchauffement par analyse thermique.

Les courbes de réchauffement témoins (monomère non irradié) étaient au préalable enregistrées dans les mêmes conditions que l'expérience ($\frac{dT}{dt} = 1$ à $10^{\circ}/\text{min.}$).

Après irradiation à -196° on observe, au cours du réchauffement, un décrochement de la courbe enregistrée par rapport à la courbe témoin, dû à la polymérisation du monomère (figure 18).

Pour des doses équivalentes, ce décrochement s'observe à des températures T_R d'autant plus basses que la vitesse de réchauffement est plus grande. Celle-ci étant fixée, T_R diminue lorsque la dose augmente.

Bien que nous n'ayons pas effectué une étude systématique de l'effet de la dose d'irradiation et de la vitesse de réchauffement sur les valeurs de T_R , nous allons donner quelques exemples pour avoir un aperçu de leur influence.

La limite inférieure de T_R paraît se situer vers -150° , -155° .

Nous n'avons pas détecté, contrairement au formaldéhyde, d'effets thermiques à plus basses températures.

Tableau IX

$\frac{dT}{dt} = 2^\circ/\text{min.}$		$\frac{dT}{dt} = 10^\circ/\text{min.}$	
Dose (eV/gr)	T_R (°C)	Dose (eV/gr)	T_R (°C)
$6 \cdot 10^{18}$	- 130°	$2,4 \cdot 10^{18}$	- 131°
$1,8 \cdot 10^{19}$	- 135°	$6 \cdot 10^{18}$	- 144°
$1,02 \cdot 10^{20}$	- 148°	$8,4 \cdot 10^{19}$	- 153°

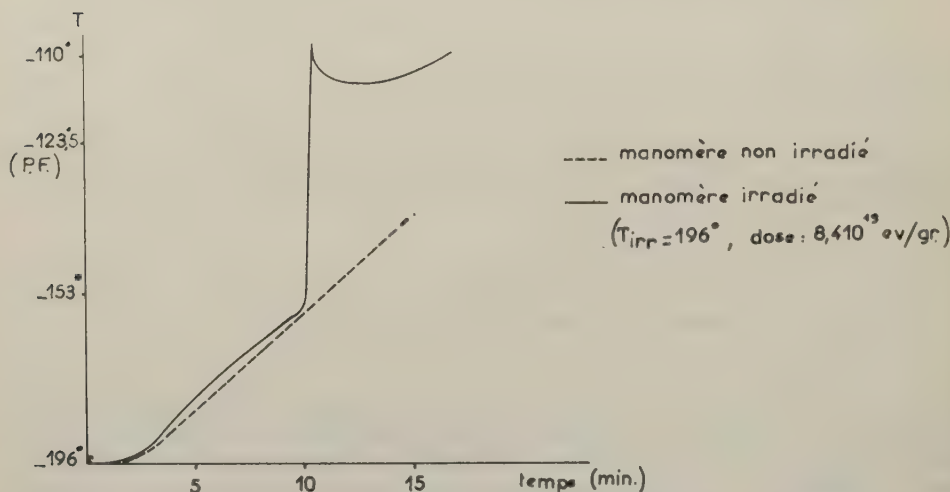


Figure 18 - Analyse thermique de la post-polymérisation de l'acétaldéhyde irradiée à -196°

Lorsque les doses sont supérieures à 10^{18} eV environ, l'élévation de la température peut dépasser nettement le point de fusion (figure 18). On obtient alors des courbes tout à fait analogues à celles que nous avons décrites pour le formaldéhyde irradié à -196° (voir figure 5).

Cependant, dans le cas de l'acétaldéhyde, il est beaucoup plus difficile de mettre en évidence l'accroissement de la température interne par rapport à la température externe, qui précède la réaction rapide à T_R .

Nous avons effectué pour cela des analyses thermiques différentielles en plaçant la soudure chaude du thermocouple directement en contact avec le monomère et la soudure froide sur la paroi externe du tube qui le contient. La paroi du tube est en aluminium afin de permettre un meilleur échange thermique avec l'enceinte, dont la vitesse de réchauffement n'excède pas $2^\circ/\text{min.}$

Dans ces conditions nous avons obtenu trois types de courbes (figure 19).

1/ Elévation instantanée de la température sans échauffement interne préalable pour les fortes doses ($> 3 \cdot 10^{19}$ eV/gr) ou les réchauffements trop rapides (par exemple $10^\circ/\text{min.}$) (figure 18 et 19a).

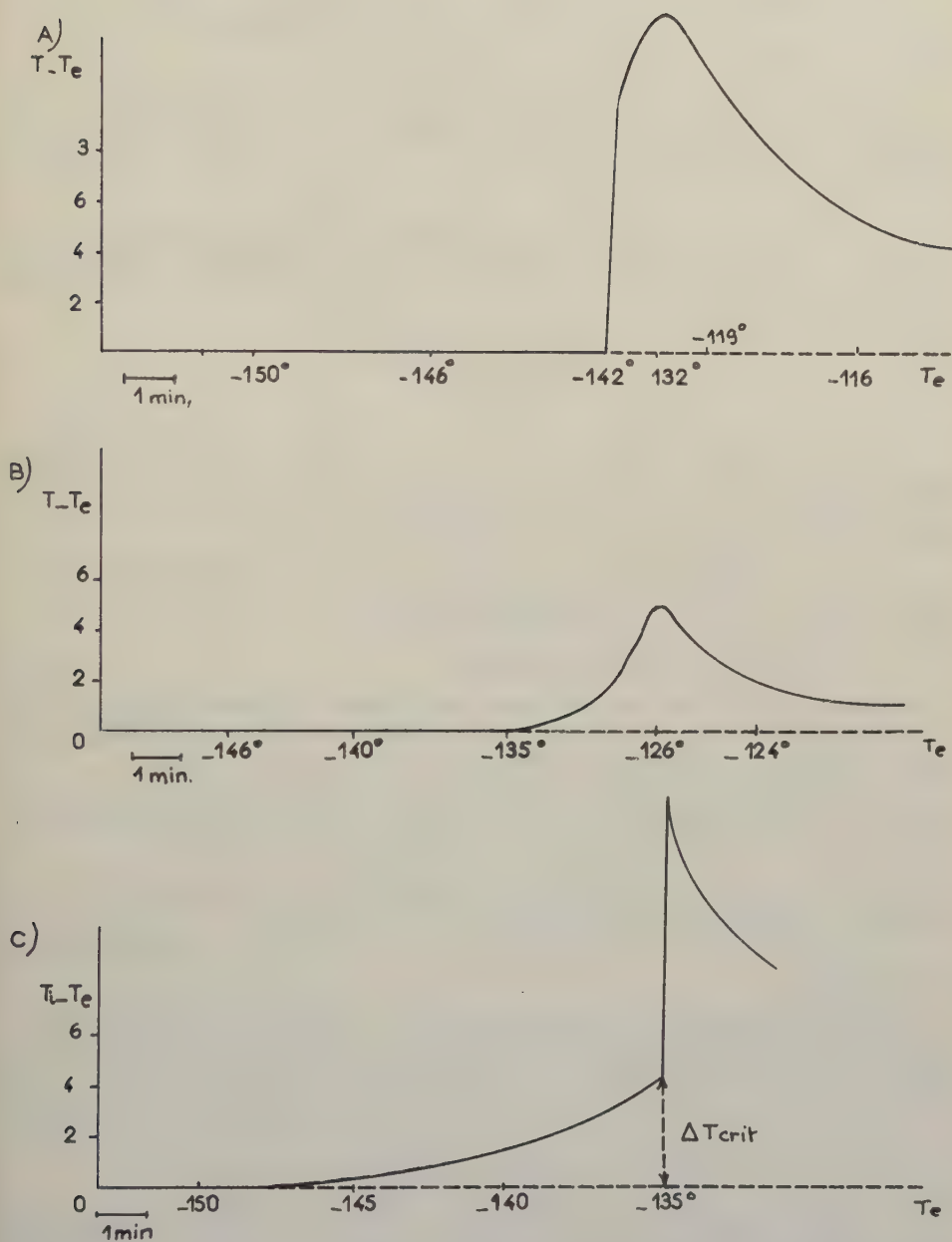


Figure 19 - Analyse thermique différentielle de la post-polymérisation de l'acétaldéhyde.

2/ Montée progressive de $T_i - T_e$ avec maximum au point de fusion pour des doses faibles ($< 5 \cdot 10^{18}$ eV/gr). La température de fusion est atteinte avant que $T_i - T_e$ ne soit à la valeur critique. La réaction se termine avec la fusion complète du monomère (figure 22 courbe b).

3/ Montée progressive, puis réaction rapide. Ce résultat s'obtient dans des conditions assez strictement délimitées, dépendant probablement de la géométrie de l'ampoule, pour des doses de l'ordre de $5 \cdot 10^{18}$ à $5 \cdot 10^{19}$ eV/gr, une vitesse de réchauffement de 1 à 2°/min., des températures T_e comprises entre - 145° et - 130°.

La valeur maximum de $T_i - T_e$ précédant la réaction rapide (figure 22 courbe C) permet, d'après la théorie de Séménov exposée au chapitre III, d'évaluer l'énergie d'activation de la réaction (dans la mesure où elle obéit à la loi d'Arrhenius).

$$E = \frac{RT^2}{\Delta T_{crit}}$$

Nous avons trouvé $\Delta T_{crit} = 4$ à 5° entre - 130° et - 145°, ce qui correspond à une énergie d'activation de 8 à 9 Kc./mole. Il s'agit probablement de l'énergie d'activation réelle du post-effet, différente de l'énergie d'activation apparente mesurée à partir des taux de conversion.

Les effets thermiques que nous venons de décrire se produisent également après irradiation à - 150° et - 131°, ce qui montre qu'il reste des centres actifs après irradiation à ces températures.

2/ Mesure des taux de conversion.

Les mesures des taux de conversion ont été effectuées pour un grand intervalle d'intensités (10^{14} à 10^{17} eV gr⁻¹ min⁻¹.) et de doses ($3 \cdot 10^{15}$ à 10^{20} eV/gr.) entre - 196° et le point de fusion du monomère (- 123,5°).

Le polymère ne peut être isolé qu'après fusion du monomère résiduel de sorte qu'il est difficile de faire la part de l'effet direct (polymérisation sous irradiation) et du post-effet au réchauffement.

Nous avons essayé d'évaluer la contribution de ces deux effets en confrontant les résultats des expériences suivantes :

A) Irradiation à une température T_1 , puis fusion immédiate en fin d'irradiation.

B) Irradiation à - 196°, réchauffement à T_2 pendant des temps variables, puis fusion (expérience impossible à réaliser avec le formaldéhyde en raison de la polymérisation violente qui se déclenche au réchauffement).

C) Irradiation à T_1 , maintien à T_1 pendant des temps variables après irradiation, puis fusion.

Ces trois méthodes sont schématisées sur la figure 20.

Pour l'ensemble de ces expériences le monomère était solidifié dans l'azote liquide. En fin d'expérience, le monomère était fondu par immersion de l'ampoule dans l'eau à température ordinaire.

Dans une autre série d'essais nous avons étudié l'influence de la vitesse de cristallisation et de la vitesse de fusion du monomère sur le rendement en polymère, pour des conditions d'irradiation identiques.

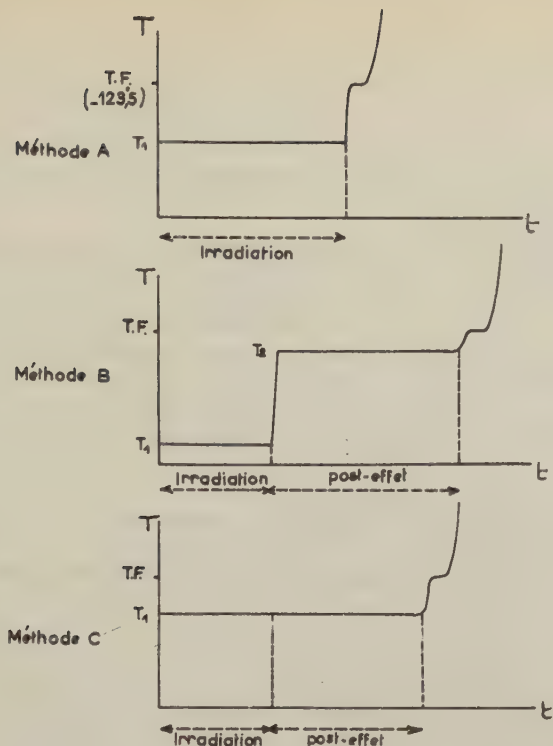


Figure 20

METHODE A.

Nous avons utilisé cette méthode en faisant varier la température, l'intensité et le temps d'irradiation.

Les courbes représentées sur la figure 21 montrent que la vitesse apparente de polymérisation $\frac{dX}{dt}$ ($X = \% \text{ conversion}$, t durée d'irradiation) est constante jusqu'à 20-25 % de conversion pour décroître ensuite.

Il se produit un effet de saturation que l'on observe pour d'autres polymérisations à l'état solide [91, 96] en particulier dans le cas du formaldéhyde (cf. figure 9).

Irradiation à -196°.

Nous avons étudié dans un grand intervalle de temps (1 min. à 17 heures) le rendement de polymérisation pour des irradiations effectuées à une intensité de $8,4 \cdot 10^{16} \text{ eV gr}^{-1} \text{ min}^{-1}$, à -196° aux rayons γ du Cobalt 60 (figure 22).

Les résultats sont rassemblés dans le tableau de la page suivante.

Sur la figure 22 nous avons porté le taux de conversion en fonction du logarithme du temps d'irradiation. On constate que la courbe obtenue est une droite et que $X = K \log t$ ou $K' \log D$, D étant la dose d'irradiation. Il est difficile d'interpréter ce résultat puisque la réaction n'est pas isotherme. En effet les analyses thermiques consécutives à ces irradiations montrent, comme nous l'avons vu, qu'une contribution importante à ces taux de conversion se forme entre -150° et le point de fusion. Le rendement en polymère, dans la partie linéaire des courbes conversion-temps, dépend uniquement de la dose,

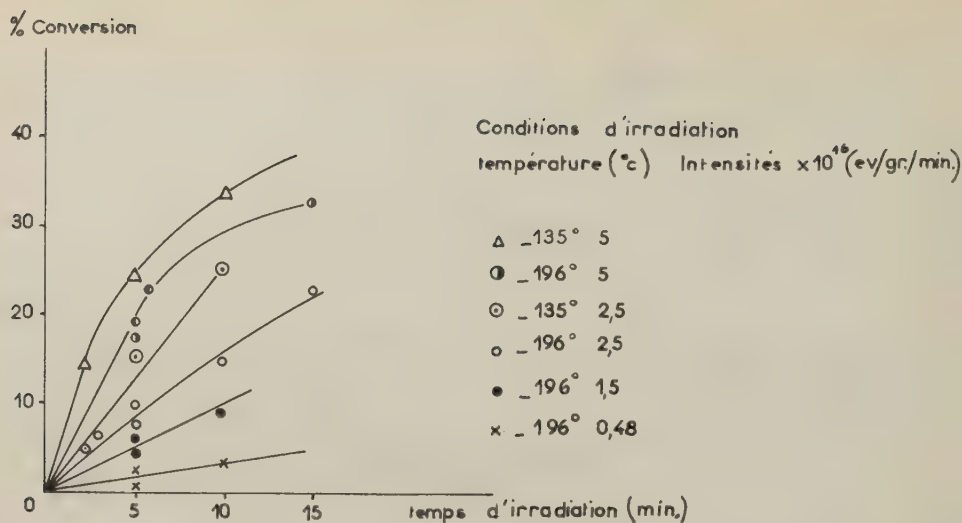


Figure 21 - Polymérisation de l'acétaldéhyde solide.

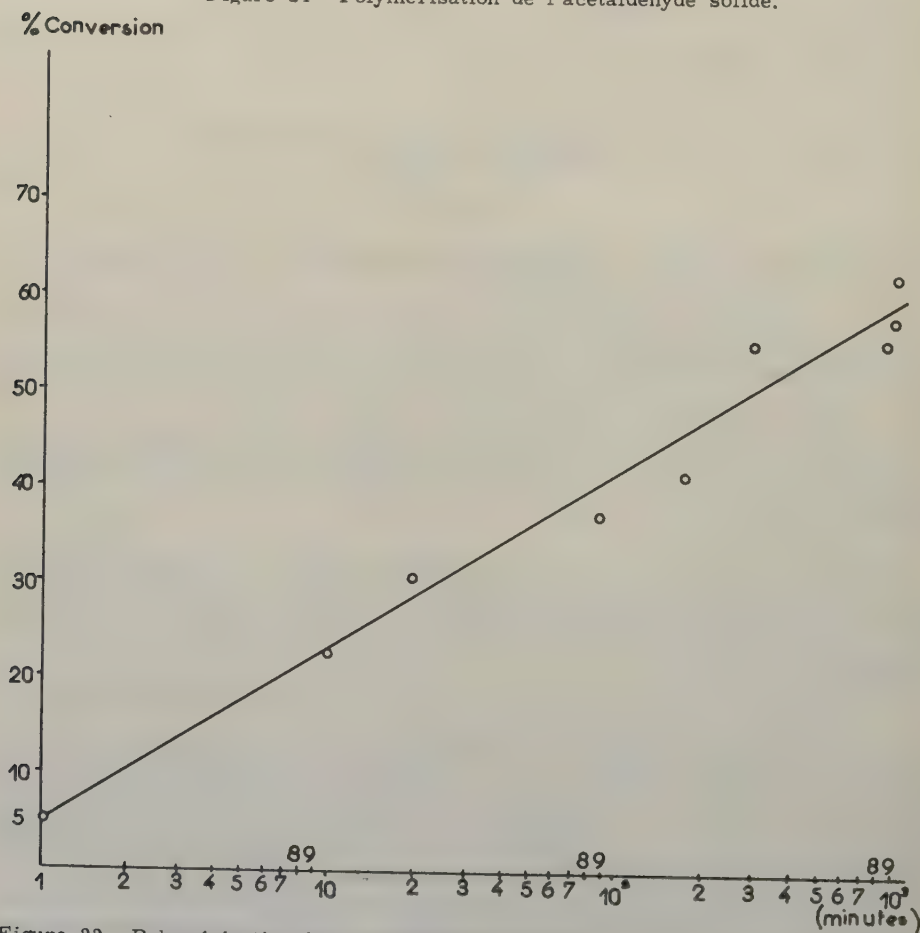


Figure 22 - Polymérisation de l'acétaldéhyde irradié à -196° ($I = 8,410^{16}$ ev gr⁻¹ min⁻¹)

quelle que soit l'intensité d'irradiation entre $1,1 \cdot 10^{14}$ eV gr⁻¹ min⁻¹. et $5 \cdot 10^{16}$ eV gr⁻¹ min⁻¹. (figure 23).

$$\frac{dX}{dD} = \text{constante ou } \frac{dX}{dt} = KI$$

La vitesse apparente de polymérisation à - 196° est donc proportionnelle à l'intensité.

Tableau X

Durée d'irradiation	Doses (eV/gr)	% conversion
1'	$8,4 \cdot 10^{16}$	5,4
10'	$8,4 \cdot 10^{17}$	22,2
20'	$1,68 \cdot 10^{18}$	30,6
90'	$7,6 \cdot 10^{18}$	37
3 h.	$1,52 \cdot 10^{19}$	41
5 h.	$2,5 \cdot 10^{19}$	54,5
15 h.	$7,5 \cdot 10^{19}$	58,5
16 h.	$8,1 \cdot 10^{19}$	62
17 h.	$8,4 \cdot 10^{19}$	67

Irradiation aux plus hautes températures.

Les irradiations à - 160° conduisent aux mêmes taux de conversion qu'à - 196°. Ce n'est qu'à partir de - 150° environ jusqu'au point de fusion que la vitesse de polymérisation augmente avec la température.

Le coefficient de température entre - 150° et - 123°,5 diminue quand l'intensité augmente entre $4,8 \cdot 10^{15}$ et $5 \cdot 10^{16}$ eV gr⁻¹ min⁻¹. En extrapolant les courbes $\frac{dX}{dt} = f(I)$ à intensité nulle et en portant le résultat sur le diagramme d'Arrhenius (figure 24) on obtient une droite correspondant à la pente limite des courbes $\log \left(\frac{dX}{dt} \right) = f \left(\frac{1}{T} \right)$. La pente de cette droite correspond à une énergie d'activation d'environ 5 Kc./mole. A - 131° la vitesse de polymérisation est proportionnelle à l'intensité d'irradiation entre 10^{14} et $5 \cdot 10^{15}$ eV gr⁻¹ min⁻¹. (figure 23). Aux plus fortes intensités l'exposant α dans l'expression

$$\frac{dX}{dt} = K I^{\alpha}$$

diminue avec l'intensité ce qui peut s'interpréter, sans préjuger de la nature des centres actifs, par une contribution croissante de la terminaison bimoléculaire des chaînes (radical + radical ou ion + ion de signe contraire, en admettant dans ce dernier cas que la recombinaison s'effectue avec un ion quelconque du milieu).

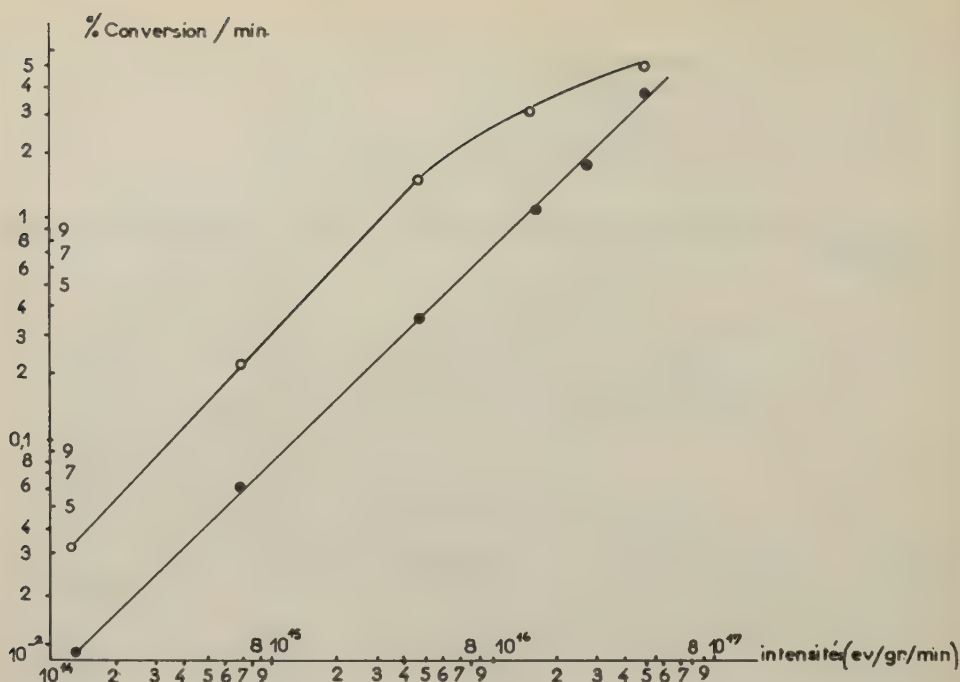


Figure 23 - Influence de l'intensité sur la vitesse de polymérisation de l'acétaldéhyde
 ● -196°
 ○ -131°

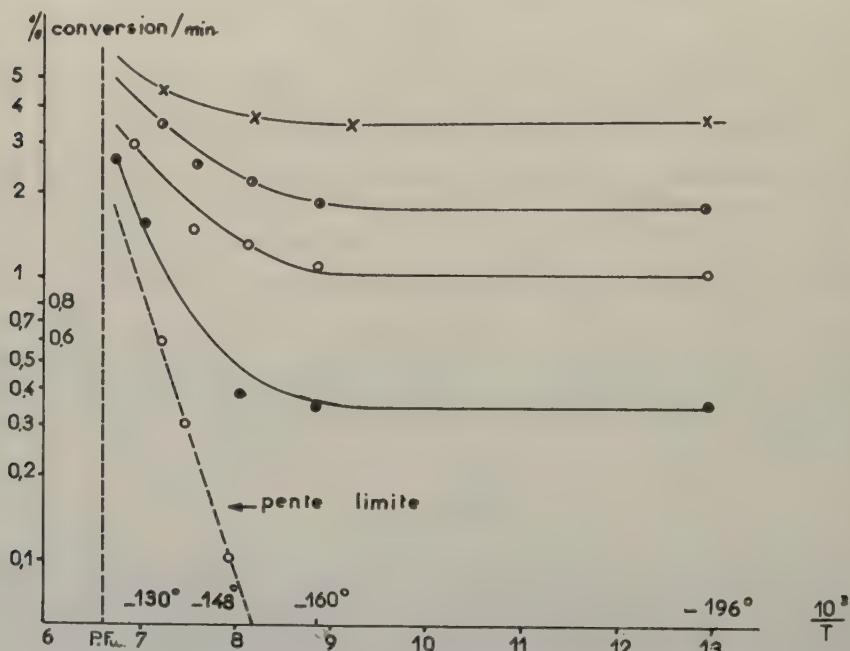


Figure 24 - Diagramme d'arrhénius pour différentes intensités ; Intensités (ev/gr/min.)

- $4.8 \cdot 10^{15}$
- $1.5 \cdot 10^{16}$
- $2.5 \cdot 10^{16}$
- × $4.9 \cdot 10^{16}$

Masses moléculaires.

La définition usuelle de la longueur de chaîne cinétique :

$$L = \frac{\text{vitesse de polymérisation}}{\text{vitesse d'initiation}}$$

ne s'applique pas dans le cadre de cette étude puisque l'initiation et la polymérisation ne s'effectuent que partiellement à la même température. Pour avoir un terme de comparaison entre des expériences effectuées à des températures et avec des doses d'irradiation variables, nous avons déterminé le nombre de molécules de monomère consommées par 100 eV G (-monomère) et le nombre de chaînes de polymère correspondant.

$$\frac{G \text{ (-monomère)}}{\text{degré de polyméris.}} = \frac{G \text{ (-monomère)}}{\overline{M}_n} \times 44$$

$\overline{M}_n$ est la masse moléculaire moyenne en nombre du polymère déterminé par viscosimétrie à partir de la relation de Bovey et Wands [99].

$$[\eta] = 5,36 \cdot 10^{-4} \overline{M}_n^{0,65}$$

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau XI.

Tableau XI

Température d'irradiation	Dose (eV/gr)	% conversion	$[\eta]$ (dl/gr)	$\overline{M}_n$	(G-mono.)	$\frac{G \text{ (-mono.)}}{D. P.}$
- 196°	8,4 10^{16}	5,4	9	3,2 10^6	8,7 10^5	12
"	8,7 10^{16}	6,3	9	3,2 10^6	9,85 10^5	13,5
"	1,4 10^{17}	8,3	8	2,6 10^6	8,1 10^5	13,7
"	2,8 10^{17}	17,6	8,2	2,7 10^6	8,55 10^5	13,9
"	8,4 10^{17}	22,2	8,4	2,7 10^6	3,6 10^5	5,85
"	1,68 10^{18}	30,6	6	1,7 10^6	2,5 10^5	6,3
"	1,5 10^{19}	41	4,2	1,15 10^6	3,6 10^4	1,45
"	8,1 10^{19}	62	1,9	4 10^5	1,03 10^4	1,15
- 160°	2,2 10^{16}	1,8	9	3,2 10^6	1,1 10^6	15,5
- 151°	1,4 10^{17}	10,35	8,2	2,7 10^6	10^6	16,3
- 140°	8,7 10^{16}	7,3	7,8	2,5 10^6	1,15 10^6	20
- 140°	1,4 10^{17}	10,7	7	2,1 10^6	1,04 10^6	21,8
- 131°	2,4 10^{16}	7,4	6,8	2,1 10^6	4,2 10^6	93
- 126°	2,4 10^{16}	13,1	6,8	2,1 10^6	7,4 10^6	165

Ces quelques résultats indiquent tout d'abord que l'effet de saturation (diminution de G (-monomère) avec la dose), que l'on observe lorsqu'on irradie le monomère à - 196°, se répercute sur les masses moléculaires. On

voit d'autre part que le rapport G (-monomère)/D.P. augmente rapidement avec la température d'irradiation puisque G (-monomère) augmente et $\overline{Mn}$ diminue. La longueur des chaînes de polymère est donc contrôlée par transfert, un centre actif pouvant initier successivement plusieurs chaînes.

METHODE B.

Les expériences de post-effet ont été effectuées en faisant varier séparément :

- a) la température T_2 (voir figure 23) ;
- b) la dose d'irradiation à -196°C .
- a) Effet de la température T_2 .

Nous avons irradié le monomère à -196°C avec une dose totale de $7,5 \cdot 10^{16}$ eV/gr, puis réchauffé dans un cryostat réglé à différentes températures T_2 (-160° , -155° , -145° , -135° , -128°C) pendant des temps variables ne dépassant pas 90 minutes (figure 25).

La valeur du taux de conversion X au temps $t = 0$ est obtenu en fondant rapidement le monomère après irradiation à -196° (selon la méthode A).

Pour des températures comprises entre -196° et -150° environ, le rendement demeure sensiblement constant, quelle que soit la durée de l'expérience. Il ne semble donc pas y avoir de post effet à ces températures. Par contre, à partir de -145° environ, le taux de conversion augmente avec la durée du post effet.

La vitesse de post polymérisation augmente avec la température T_2 , l'énergie d'activation correspondante est de 4 Kc/mole environ.

Polymère formé au temps $t = 0$.

Le polymère obtenu par fusion immédiate du monomère (méthode A) après irradiation à -196° peut se former a priori de 3 façons :

- 1/ A -196° sous irradiation ;
- 2/ Au cours du réchauffement entre -196° et le point de fusion ;
- 3/ Au point de fusion lui-même.

Il paraît improbable que le polymère se forme à une vitesse appréciable aux très basses températures (-196° à -150°) étant donné l'absence de post-effet à ces températures, résultat confirmé d'ailleurs par analyse thermique (1).

D'autre part les vitesses de post-polymérisation à -145° , -135° , -128° (cf. figure 25) sont telles que la quantité de polymère formé au cours des quelques secondes que dure le réchauffement est probablement très faible.

(1) Nous verrons plus loin cependant que le spectre R.P.E. du monomère irradié à -196° s'interprète, même aux plus basses températures, par l'addition d'un radical sur la double liaison $C = O$, sans que l'on puisse préciser s'il s'agit d'un radical issu de la radiolyse du monomère (par exemple $CH_3^{\cdot}$, $\dot{C}HO$, $CH_3-\dot{C}O$, $\dot{H}$) ou d'un radical chaîne croissante.

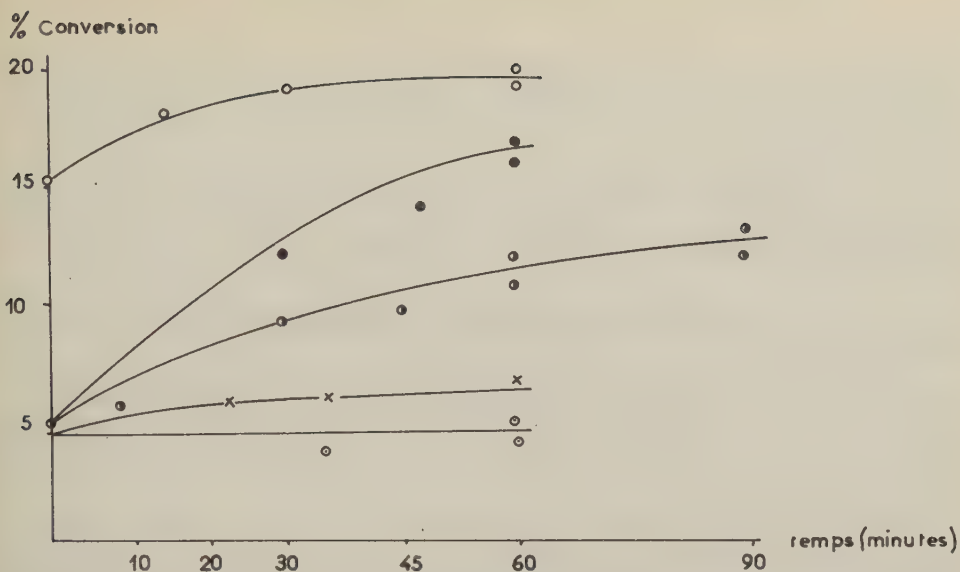


Figure 25 - Post-polymérisation de l'acétaldéhyde à différentes températures (dose $7,5 \cdot 10^{16}$ ev/gr.)

- -155°
 - × -145°
 - -135°
 - -128°
 - -131°
- Méthode B
- Méthode C

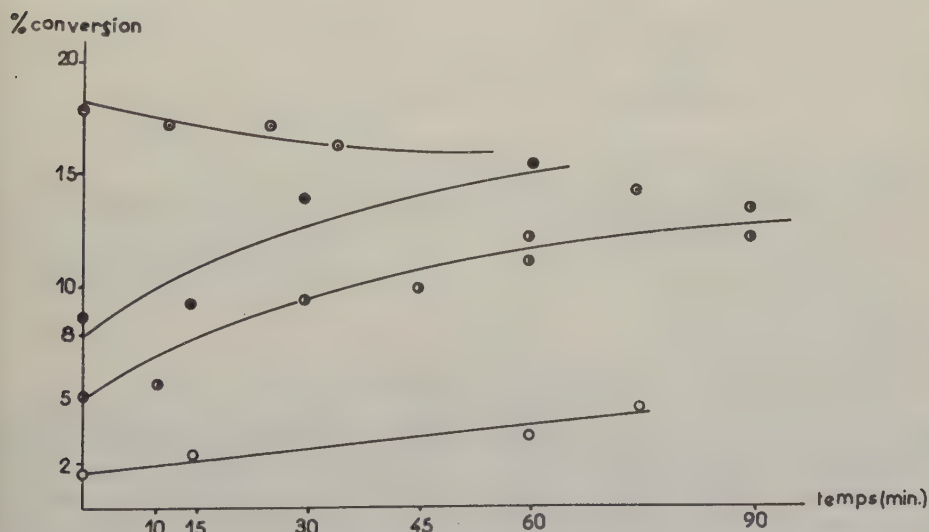


Figure 26 - Post-effet à -135° pour différentes doses d'irradiation (Méthode B)

- Doses (ev/gr)
- $2,4 \cdot 10^{16}$
 - $7,5 \cdot 10^{16}$
 - $1,2 \cdot 10^{17}$
 - $2,5 \cdot 10^{17}$

Dans ces conditions, la polymérisation s'effectuerait en majeure partie au moment de la fusion, qui dure environ une minute, ce qui est tout à fait vraisemblable, d'après ce que l'on sait sur la polymérisation de l'acétaldéhyde (voir chapitre I).

En effet, à cette température, la propagation des chaînes en phase solide est facilitée par une moins grande rigidité du milieu et par une orientation particulièrement favorable des molécules de monomère (Letort et Richard [44]).

b) Post-effet à la température T_2 constante pour différentes doses d'irradiation.

Nous avons étudié la post-polymérisation à -135° après irradiation du monomère à -196° avec les doses suivantes : $2,4 \cdot 10^{16}$ eV/gr ; $7,5 \cdot 10^{16}$ eV/gr ; $1,2 \cdot 10^{17}$ eV/gr ; $2,5 \cdot 10^{17}$ eV/gr. Le degré de conversion global, déterminé après fusion du monomère, augmente puis diminue avec la dose d'irradiation pour un temps de post-effet donné (figure 26).

Pour essayer d'interpréter ces résultats, nous allons calculer comment varie le taux de conversion en fonction du temps de post-effet et de la dose d'irradiation à -196° , en effectuant diverses hypothèses sur le mode de terminaison des chaînes, et nous pourrions déterminer celle qui permet le mieux de rendre compte des résultats représentés sur la figure 29.

Nous admettrons tout d'abord, en nous basant sur la discussion du paragraphe précédent, que la réaction s'effectue en phase solide à la température T_2 , puis à la fusion.

Nous négligerons la réaction qui a lieu éventuellement à -196° sous irradiation ainsi que le post-effet au cours des quelques secondes que dure le réchauffement de -196° à T_2 , puis de T_2 à T_f .

Le taux de conversion global sera alors donné par la relation :

$$\left(\frac{\Delta M}{M}\right)_{\text{global}} = K_p \int_0^{\vartheta} C \, dt + K_f \int_0^{\tau} C_{\theta} \, dt \quad (1)$$

ϑ = durée du post-effet à la température T_2 ;

C = concentration instantanée des centres actifs (sur la nature desquels nous ne faisons pas d'hypothèse) au cours du post-effet à T_2 ;

C_{θ} = concentration des centres actifs en fin du post-effet à T_2 et qui pourront réagir à la fusion ;

τ = durée de la fusion ;

K_p et K_f = constantes de propagation respectivement à T_2 et T_f .

Pour ce qui est de la polymérisation au point de fusion, nous admettrons que la terminaison des chaînes s'effectue essentiellement sur le front de fusion. En effet, la vitesse de recombinaison des radicaux ou des ions est probablement beaucoup plus rapide dans le liquide que dans le solide, et l'orientation des molécules de monomère est moins favorable à la propagation dans le premier cas que dans le second, ce qui entraîne une réduction importante de la vitesse de polymérisation.

La durée de vie moyenne des centres actifs à la fusion sera $\tau/2$ et par conséquent :

$$\left(\frac{\Delta M}{M}\right)_{\text{fusion}} = K_f C_\theta \frac{\tau}{2} \quad (2)$$

Nous allons envisager maintenant différents modes de terminaison vraisemblables des chaînes au cours du post-effet à la température T_2 et leur répercussion sur le rendement global :

1/ Une partie des chaînes se termine à la température T_2 par une réaction d'ordre 1 et ne peut réagir au point de fusion.

Cette terminaison d'ordre 1 peut s'effectuer par occlusion du centre actif dans le polymère, par arrêt de la chaîne sur un défaut du cristal ou à sa surface et, si la chaîne est ionique, par recombinaison entre deux ions de signe contraire s'ils restent à proximité l'un de l'autre pendant la croissance de la chaîne.

Nous avons alors :

$$C_\theta = C_0 \exp (- K_1 \vartheta)$$

K_1 = constante de terminaison du 1er ordre ;

C_0 = concentration des centres actifs à $t = 0$, c'est-à-dire immédiatement après irradiation à -196° . C_0 est proportionnelle à la dose d'irradiation à cette température.

$$\begin{aligned} \left(\frac{\Delta M}{M}\right)_{\text{global}} &= K_p \int_0^\theta C_0 \exp (- K_1 t) dt + K_f \frac{\tau}{2} C_0 \exp (- K_1 \vartheta) \\ \frac{d}{d\vartheta} \left(\frac{\Delta M}{M}\right)_{\text{global}} &= C_0 \left(K_p - K_1 K_f \frac{\tau}{2} \right) \exp (- K_1 \vartheta) \end{aligned} \quad (3)$$

La pente des courbes $\left(\frac{\Delta M}{M}\right)_{\text{global}} = f(\vartheta)$ sera de même signe, quelle que soit C_0 , et par conséquent quelle que soit la dose d'irradiation à -196° , ce qui est contraire à l'expérience.

2/ La terminaison en phase solide à T_2 est du 2ème ordre par rapport à C : recombinaison entre radicaux libres ou ions de signe contraire (si l'ion chaîne-croissante se recombine avec n'importe quel autre ion de signe contraire du milieu).

Nous avons alors :

$$C_\theta = \frac{C_0}{1 + K_2 C_0 \vartheta}$$

K_2 = constante de terminaison du 2ème ordre ;

$$\begin{aligned} \left(\frac{\Delta M}{M}\right)_{\text{global}} &= K_p C_0 \int_0^\theta \frac{dt}{1 + K_2 C_0 t} + \frac{K_f C_0 \tau}{2 (1 + K_2 C_0 \vartheta)} \\ \frac{d}{d\vartheta} \left(\frac{\Delta M}{M}\right) &= \frac{C_0 \left[K_p + C_0 K_2 (K_p \vartheta - K_f \frac{\tau}{2}) \right]}{(1 + K_2 C_0 \vartheta)^2} \end{aligned} \quad (4)$$

La relation (3) nous indique qu'au temps $\vartheta = 0$, la pente des courbes $\left(\frac{\Delta M}{M}\right)_{\text{global}} = f(\vartheta)$ sera positive ou négative selon que C_0 est inférieure ou supérieure à $\frac{2 K_p}{K_f K_2 \tau}$, C_0 étant proportionnelle à la dose d'irradiation à -196° .

Les courbes décroissantes à $\vartheta = 0$ doivent présenter un minimum pour $\vartheta = \frac{K_f \tau}{2 K_p} - \frac{1}{C_0 K_2}$ pour augmenter ensuite.

Nous n'avons pas observé ce minimum pendant la durée de nos expériences (voir figure 29).

3/ La polymérisation en phase solide à la température T_2 détruirait partiellement le réseau cristallin et entraverait la réaction rapide au point de fusion.

Rappelons qu'Okamura et Hayashi [35] ont proposé une interprétation analogue pour expliquer l'effet de saturation observé pour la polymérisation du trioxane en phase solide.

Un tel effet est trop complexe pour se prêter à une interprétation quantitative rigoureuse, cependant, comme nous le verrons plus loin, certaines expériences paraissent prouver son existence.

Si le polymère formé à la concentration x au cours du post-effet à la température T_2 inhibe partiellement la polymérisation à la fusion, on peut écrire la relation (2) sous la forme :

$$\left(\frac{\Delta M}{M_0}\right)_{\text{fusion}} = K_f C_0 \frac{\tau}{2} \left(\frac{M_0 - \alpha x}{M_0}\right)$$

α étant un facteur d'amplification de x pour rendre compte de ce que le ralentissement observé ne correspond pas seulement à la consommation du monomère.

En supposant, en première approximation, qu'en phase solide la réaction s'effectue sans disparition des centres actifs, et qu'il n'y a pas inhibition par le polymère formé :

$$x = K_p C_0 M_0 \vartheta$$

$$\left(\frac{\Delta M}{M_0}\right)_{\text{global}} = K_p C_0 \vartheta + K_f \frac{\tau}{2} C_0 (1 - \alpha K_p C_0 \vartheta)$$

$$\frac{d}{d\vartheta} \left(\frac{\Delta M}{M_0}\right)_{\text{global}} = K_p C_0 \left(1 - K_f \frac{\tau}{2} \alpha C_0\right) \quad (5)$$

on voit que $\frac{d}{d\vartheta} \left(\frac{\Delta M}{M_0}\right)$ deviendra négatif quel que soit ϑ lorsque :

$$C_0 > \frac{2}{K_f \tau \alpha}$$

c'est-à-dire quand la dose totale d'irradiation à -196° dépasse une dose critique correspondant à $C_0 = \frac{2}{K_f \tau \alpha}$.

Des trois hypothèses que nous avons envisagées, c'est celle-ci qui nous paraît le mieux rendre compte des résultats expérimentaux que nous avons obtenus.

METHODE C.

Irradiation et post-effet à la même température puis fusion. Nous avons effectué cette expérience en irradiant le monomère à -131° (Intensité $1,5 \cdot 10^{16}$ eV gr⁻¹ min⁻¹, dose totale : $7,5 \cdot 10^{16}$ eV/gr) et en suivant le post-effet à cette même température pendant des temps variables.

Si l'on compare la courbe conversion-temps correspondant à celles obtenues à -135° et -128° par la méthode B (figure 25), on constate que le post-effet est moins important, ce qui laisse supposer que le nombre de centres actifs après irradiation à -131° est inférieur au nombre de centres actifs créés après irradiation à même dose et même intensité à -196° .

Influence des conditions de cristallisation.

La vitesse de cristallisation de l'acétaldéhyde joue un rôle très important dans la polymérisation de ce monomère à son point de fusion.

Les différents travaux effectués sur cette question [36 à 44] s'accordent sur le fait que le taux de conversion est d'autant plus élevé que la vitesse de cristallisation est plus faible, et que par conséquent la dimension moyenne des cristaux est plus grande.

Tel est le cas également pour d'autres monomères tels que l'acrylonitrile [96, 91], l'acide méthacrylique [94] mais ceci n'est pas général, ainsi l'acrylamide polymérise d'autant plus vite que la taille des cristaux est plus petite [88].

Nous avons comparé, pour des conditions d'irradiation identiques, les taux de conversion correspondant à différentes vitesses de cristallisation du monomère.

La vitesse de cristallisation est réglée par la température du cryostat. Pour éviter la surfusion on provoque un début de cristallisation par refroidissement dans l'azote liquide, après quoi on laisse la cristallisation se poursuivre à la température voulue. Le tableau XII de la page suivante indique quelques résultats obtenus pour une irradiation à -196° avec une dose de $1,25 \cdot 10^{17}$ eV/gr.

Ces quelques résultats montrent l'intérêt de conditions de cristallisation identiques pour toutes les expériences, afin d'avoir des résultats comparables.

Pour cela, nous avons solidifié le monomère par refroidissement dans l'azote liquide, quelles que soient les températures d'irradiation.

Le tableau XII montre que, si l'on recristallisait le monomère à des températures supérieures à -196° , on observerait une augmentation apparente de la vitesse de polymérisation avec la température.

Hinshelwood et coll. [37] ont mis en évidence cet effet dans leur étude sur la polymérisation de l'acétaldéhyde à son point de fusion : bien que la réaction n'ait lieu réellement qu'à une seule température, les rendements augmentent avec la température du cryostat dans lequel ils effectuent la cristallisation.

Tableau XII

Température du cryostat	Durée du palier de cristallisation (min.)	% conversion
- 196°	~ 0 (1)	2
- 196°	0,5	8,4
- 165°	1	9,2
- 145°	5	13,3
- 135°	7	14,8

Influence de la vitesse de fusion.

Nous avons comparé, pour des conditions d'irradiation identiques, le rendement en polymère obtenu après fusion en réchauffant l'ampoule de monomère dans l'eau à 15° ou dans un mélange carboglace-acétone à - 78°.

Voici quelques résultats relatifs à des irradiations effectuées à - 196°.

Tableau XIII

Dose (eV/gr)	2,5 10 ¹⁶	1,23 10 ¹⁷	2,5 10 ¹⁷	Durée totale de la fusion (min.)	Durée du réchauffement entre - 196° et - 123°,5 (min.)
T = 15° % conv.	1,35	8,7	17,4	1	0,5
T = - 78° % conv.	2,4	12,6	26,2	4	3

En se reportant à l'étude du post-effet isotherme (méthode B), on voit que le temps mis par le monomère pour se réchauffer de - 196° à son point de fusion est dans les deux cas trop faible pour justifier une telle variation de rendement.

Cette variation résulte donc essentiellement de la durée de fusion du monomère.

Ces expériences, que nous venons de décrire, sont des expériences de post-effet après irradiation. Alors que nous avons constaté un post-effet en phase solide, il ne paraît pas se produire en phase liquide où la polymérisation est beaucoup plus lente et a lieu seulement pendant l'irradiation (paragraphe II).

La progression du front de fusion provoquera donc un arrêt de la polymérisation et, plus cette progression sera rapide, plus le rendement en polymère sera faible.

Lorsqu'on irradie le monomère avec de fortes doses (supérieures par exemple à 10¹⁸ eV/gr), l'effet thermique dû à la polymérisation est important et la fusion du monomère est très rapide (figure 21).

(1) Obtenu par surfusion à - 140° et trempe brusque à - 196°.

Comme nous l'avons vu (tableau X et figure 22), le degré de conversion varie alors peu avec le temps d'irradiation, et donc avec la dose (effet de saturation).

Il semblerait qu'il y ait compétition entre deux effets contraires : la concentration des chaînes croissantes augmente avec la dose, et par conséquent le rendement en polymère aussi, mais la chaleur dégagée par la réaction devenant de plus en plus importante, provoque une fusion rapide du monomère qui stoppe la croissance des chaînes.

Effet des additifs.

Nous avons effectué quelques irradiations de l'acétaldéhyde solide en présence d'additifs tels que l'eau, l'éthanol, l'acétone, le paraldéhyde, le polyacétaldéhyde linéaire, le formaldéhyde.

Les quatre premiers additifs à la concentration d'environ 2 % (0,1 cm / 5 cm³) inhibent complètement la polymérisation pour une dose d'irradiation de $8 \cdot 10^{17}$ eV/gr à - 196°, alors que le rendement en polymère est de l'ordre de 25 % sans ces inhibiteurs.

L'effet inhibiteur du polyacétaldéhyde a été mis en évidence par dilatométrie.

Nous avons mesuré le volume du monomère à - 78° avant irradiation puis irradié à l'état solide à - 196°.

Au bout d'un certain temps d'irradiation, on fond le monomère et on mesure le nouveau volume à - 78°. La contraction de volume peut être reliée, comme nous l'avons vu, aux taux de conversion de polymérisation.

Nous avons pu ainsi constater que, pour des irradiations discontinues avec fusion à chaque arrêt de l'irradiation, la quantité de polymère formé demeure invariable, quelle que soit la dose ultérieure après la première irradiation (figure 27).

% Conversion

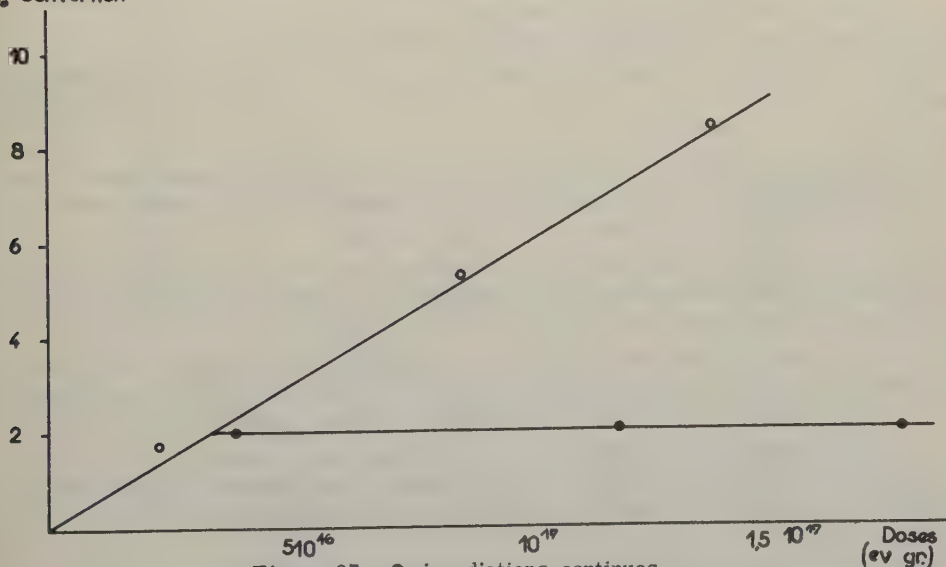


Figure 27 - ○ irradiations continues
● irradiations discontinues

Ce phénomène se retrouve dans la polymérisation cationique de l'acétaldéhyde à son point de fusion [37] et dans le cas de la polymérisation radiochimique du formaldéhyde, ainsi que l'ont montré nos expériences d'analyse thermique.

Par réchauffement à -80° , le polyformaldéhyde et le polyacétaldéhyde ne se séparent pas de leur monomère respectif par précipitation, l'un parce qu'il forme un gel, l'autre parce qu'il s'y dissout.

Dans le cas de l'acrylonitrile, où le polymère se sépare après fusion, l'effet contraire se produit [96]. L'élimination du polymère à chaque étape permet d'éviter l'effet de saturation que l'on observe lorsqu'on augmente la dose.

L'effet de saturation serait donc dû en partie à la formation du polymère qui détruit progressivement le réseau cristallin [35], l'autre cause étant la fusion plus ou moins rapide du monomère selon la dose d'irradiation.

D'une manière générale, les travaux effectués sur la polymérisation de l'acétaldéhyde à l'état solide ou au point de fusion (Hinshelwood [37], Mathis [42], Kargin [92], présent travail) s'accordent sur le fait que les différents additifs inhibent la polymérisation, non par leur fonction chimique, mais en perturbant le réseau cristallin.

Un seul additif parmi ceux que nous avons cités fait exception : le formaldéhyde. En irradiant un mélange à parties égales de formaldéhyde et d'acétaldéhyde à -196° avec une dose de $5 \cdot 10^{18}$ eV/gr, nous avons observé une réaction très violente au réchauffement avec une élévation de température instantanée de -194° à -20° et la conversion presque complète en polymère.

Il ne semble pas y avoir copolymérisation, car une partie est instable et aisément soluble dans l'acétone, comme le polyacétaldéhyde, le résidu étant insoluble et fondant à 175° , 180° comme le polyformaldéhyde pur.

3/ Résonance paramagnétique électronique (1).

Nous avons irradié l'acétaldéhyde à -196°C aux rayons X et γ dans les mêmes conditions que pour le formaldéhyde.

Les intensités d'irradiation étaient de $8 \cdot 10^{16}$ eV $\text{gr}^{-1} \text{min}^{-1}$. (rayons γ) et $1,8 \cdot 10^{18}$ eV $\text{gr}^{-1} \text{min}^{-1}$. (rayons X), les doses totales variant de $6,4 \cdot 10^{18}$ à $8 \cdot 10^{19}$ eV/gr.

Contrairement au formaldéhyde, le spectre R.P.E. est toujours identique, quels que soient la durée de l'irradiation et le temps qui sépare la fin de l'irradiation et la mesure.

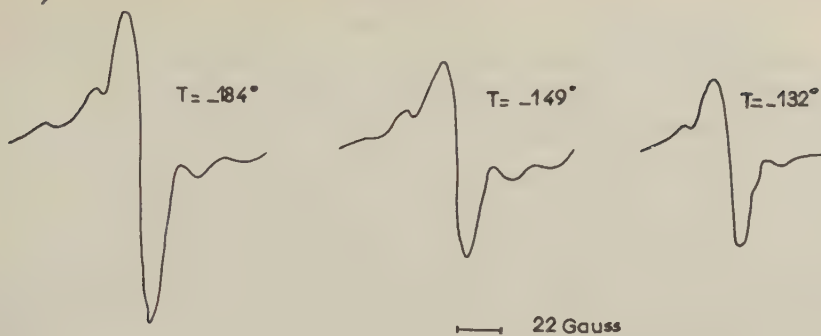
Il se compose d'une raie unique dissymétrique et d'un spectre à 5 raies écartées de 20 Gauss environ. Le rapport de l'intensité du premier spectre par rapport au second est d'environ 1 à 3 (figure 28).

La concentration des centres paramagnétiques demeure constante de -190° à -150° , -140° environ puis décroît jusqu'à $-123^{\circ},5$ (P.F.). La valeur de G (R') est 1,5 - 1,7 dans l'intervalle de doses utilisées.

Les courbes de décroissance du nombre des centres créés par irradiation, en fonction du temps et à différentes températures (figure 29) présentent des paliers comme dans le cas du formaldéhyde.

(1) Travail effectué en collaboration avec Mme Marx.

A) Evolution avec la température



B) Décomposition du spectre



Figure 28 - Spectre RPE de l'Acétaldéhyde

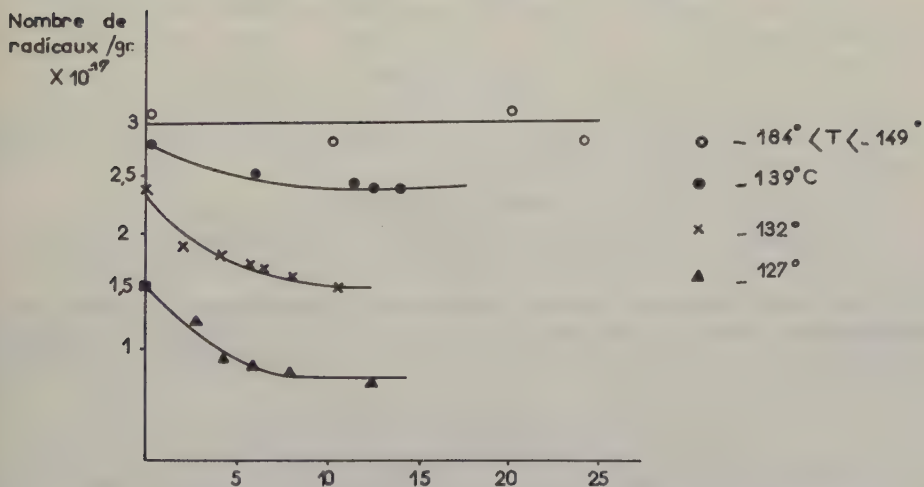
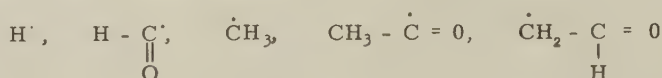


Figure 29 - Acétaldéhyde. Concentration des radicaux en fonction du temps.

Interprétation.

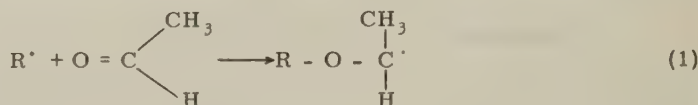
Aucun radical primaire provenant de la radiolyse de l'acétaldéhyde ne semble pouvoir rendre compte du spectre à 5 + 1 raies.

En effet les radicaux possibles :

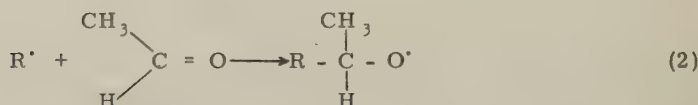


donneraient tous un spectre à nombre pair de raies (2 ou 4 selon le cas).

On peut admettre par contre que l'un de ces radicaux, que nous désignerons par $\text{R}^\cdot$, s'additionne sur la double liaison $\text{C} = \text{O}$ selon les réactions :



ou :



Les radicaux obtenus par les réactions (1) et (2) correspondraient respectivement au spectre à 5 raies et au spectre à 1 raie. Il n'est évidemment pas possible de savoir, à partir des résultats de la R.P.E., si les réactions (1) et (2) s'arrêtent au premier stade ou se propagent par une réaction de polymérisation. Disons seulement que le spectre R.P.E. de l'acétaldéhyde n'est pas incompatible avec une polymérisation radicalaire.

Nous avons aussi envisagé l'interprétation de ces spectres à partir des ions moléculaires $(\text{CH}_3 - \text{CHO})^+$ ou $(\text{CH}_3 - \text{CHO})^-$ qui sont paramagnétiques.

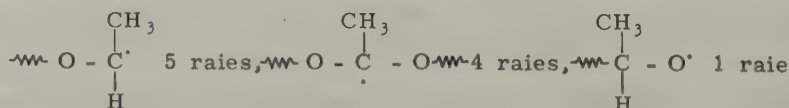
Selon que l'électron célibataire, pour l'un ou l'autre de ces ions, est porté par l'oxygène ou le carbone, on peut obtenir un spectre à une raie ou à 5 raies.

Cette interprétation nous paraît moins vraisemblable que la première car il ne semble pas que l'on ait mis en évidence par R.P.E. des ions moléculaires créés sous irradiation [126].

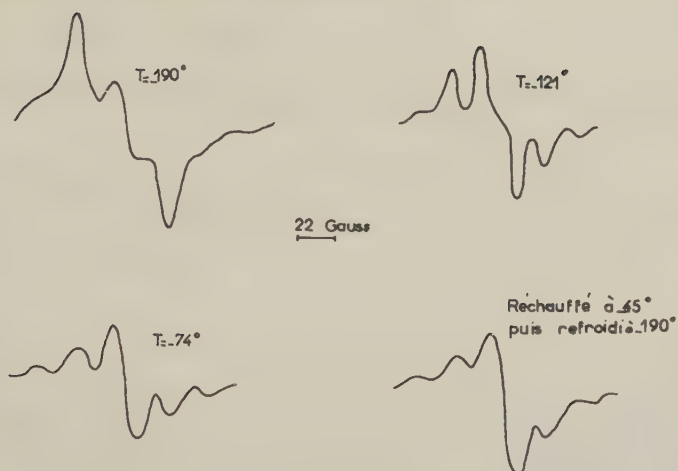
Spectre R.P.E. du polyacétaldéhyde.

Nous avons irradié sous vide à -196° le polyacétaldéhyde aux rayons γ du Co^{60} ($I = 8 \cdot 10^{16}$ eV $\text{gr}^{-1} \text{min}^{-1}$, dose = $1,5 \cdot 10^{19}$ eV/gr) (figure 30).

Le spectre obtenu à -190° est difficilement interprétable et résulte probablement de la superposition de plusieurs spectres. Lorsqu'on élève la température le spectre peut être décomposé en 5 + 4 + 1 raies correspondant probablement aux radicaux :



A) Evolution avec la température



B) Décomposition du spectre
($T = -121^\circ$)

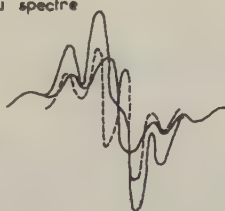
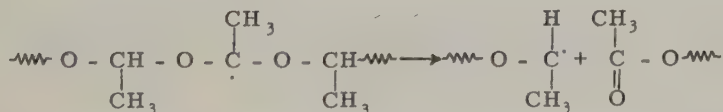


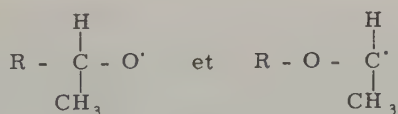
Figure 30 - Spectre RPE du polyacétaldéhyde.

A plus hautes températures (à partir de -50°C environ) seul le spectre à 5 + 1 raies subsiste.

Il est possible que les radicaux $\sim\text{O} - \overset{\text{CH}_3}{\underset{\cdot}{\text{C}}} - \text{O}\sim$ disparaissent selon la réaction :



Le spectre à 5 + 1 raies du polymère est identique à celui obtenu par irradiation du monomère, ce qui paraît bien confirmer l'interprétation de ce spectre par les radicaux :



4/ Discussion générale des résultats.

Nous allons essayer maintenant de tirer les conclusions des diverses expériences que nous venons de décrire :

Tout d'abord trois faits paraissent indiquer l'absence d'une réaction de polymérisation entre -196° et environ -150° :

- l'absence d'effet thermique ;
- la constance de vitesse apparente de polymérisation (méthode A) avec la température ;
- l'absence de post-effet dans ce domaine de températures (méthode B).

Les centres actifs créés par irradiation entre -196° et -150° provoquent une réaction lente en phase solide entre -150° et le point de fusion et une réaction rapide au point de fusion (méthode B). Cependant, si la dose d'irradiation est importante ($> 10^{18}$ eV/gr), l'analyse thermique permet de mettre en évidence une réaction rapide qui se déclenche déjà en phase solide (voir figure 18) probablement par le même mécanisme que celui proposé pour le formaldéhyde : la chaleur dégagée par la réaction lente ne peut être évacuée aussi vite qu'elle n'est produite et il en résulte une autoaccélération.

Ces centres actifs ont une grande durée de vie puisqu'ils peuvent initier une post-polymérisation au cours du réchauffement plusieurs jours après la fin de l'irradiation.

Lorsqu'on irradie le monomère entre -150° et le point de fusion, la conversion en polymère augmente avec la température (méthode A). L'étude du post-effet par analyse thermique et par la mesure des taux de conversion (méthodes B et C) confirment l'existence d'une réaction de polymérisation dans cette zone de température (1).

La conversion en polymère par irradiation à une température de ce domaine (méthode A) est de beaucoup supérieure à celle que l'on peut prévoir à partir des vitesses initiales de post-polymérisation déterminées selon la méthode B.

Il est probable qu'au cours de l'irradiation entre -150° et $-123^{\circ},5$ il se forme d'une part des centres actifs de longue durée de vie comme à -196° , ainsi que paraît le prouver l'étude du post-effet par analyse thermique et par la méthode C, d'autre part des centres actifs de courte durée de vie responsables de la part la plus importante de la polymérisation sous irradiation. Etant donné la grande aptitude de ce monomère à se polymériser par un mécanisme ionique, il n'est pas exclu que ces centres labiles soient des ions.

(1) Les mesures de chaleur spécifique de l'acétaldéhyde solide effectuées par M.A. Dworkin (résultats non publiés) indiquent l'absence d'un point de transition entre -196° et $-123^{\circ},5$ (P.F.) pouvant expliquer la différence de comportement du monomère dans différents domaines de température. Il faut noter cependant que la zone de préfusion commence vers -150° , -140° et que c'est à partir de ces températures que les radicaux se recombinaient et que le monomère se polymérise à une vitesse mesurable.

II - POLYMERISATION A L'ETAT LIQUIDE -

1/ Polymérisation hétérogène.

Nos premières expériences ont été effectuées dans des ampoules de 20 cm^3 contenant 5 à 6 cm^3 de monomère avec une intensité de $7,2 \cdot 10^{14} \text{ eV/gr}$ et à -78° .

Nous avons constaté que pendant l'irradiation la réaction se produit non seulement dans la masse du liquide, mais en majeure partie sur les parois non recouvertes de liquide où le polymère se dépose sous forme de gel.

%Conversion

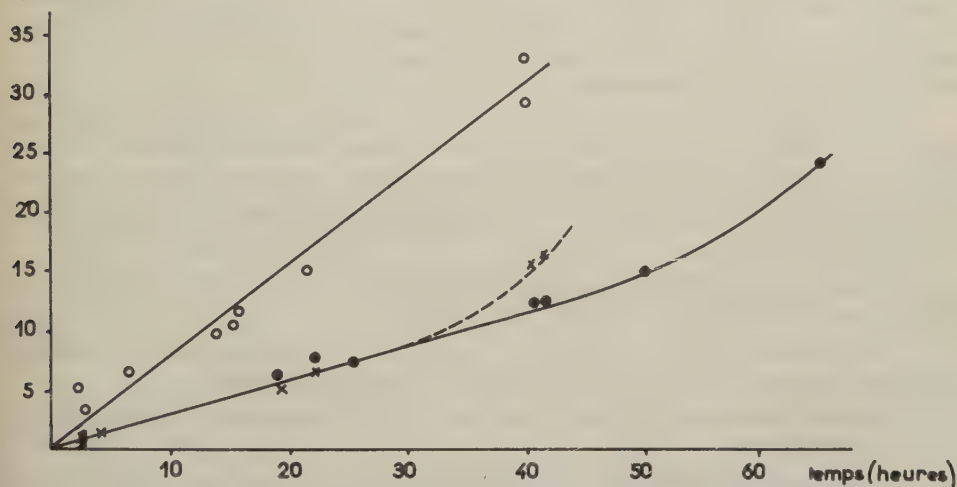


Figure 31 - Polymérisation de l'acétaldéhyde à -78° ($I = 7,210^{14} \text{ eV gr}^{-1} \text{ min}^{-1}$)

○ polymérisation hétérogène

● polymérisation homogène

× polymérisation homogène en présence de DPPH.

Le tableau suivant indique quelques résultats obtenus (figure 31).

Tableau XIV

Temps d'irradiation (heures)	Taux de conversion	Viscosité intrinsèque	$\bar{M}_n$
2 h 18'	4	5,64	$1,5 \cdot 10^6$
2 h 56'	4,5	2,75	$5,1 \cdot 10^5$
6 h 17'	6,7	1,65	$2,25 \cdot 10^5$
14 h 19'	9,2		
15 h 39'	11		
21 h 49'	14,4		
40 h	33,3	1,23	$1,4 \cdot 10^5$

La diminution des masses moléculaires avec le temps d'irradiation provient vraisemblablement de la dégradation du polymère par le rayonnement.

2/ Polymérisation homogène.

La polymérisation a été suivie par dilatométrie. La partie de l'ampoule refroidie à -78° est entièrement remplie de liquide pour éviter la réaction préférentielle sur les parois.

La polymérisation se déclenche après une période d'induction peu reproductible d'une expérience à l'autre, pouvant parfois atteindre une vingtaine d'heures (du moins pour une intensité de $7,2 \cdot 10^{14}$ eV gr⁻¹ min⁻¹). Aux fortes intensités ($> 10^{16}$ eV gr⁻¹ min⁻¹), on n'observe pratiquement plus de période d'induction. Après la période d'induction (que nous n'avons pas représentée sur la figure 31), la vitesse de polymérisation est sensiblement constante jusqu'à 15 - 20 % de conversion.

Aux plus forts taux de conversion, la vitesse de réaction augmente jusqu'à atteindre environ 2 fois la vitesse initiale. Au-delà de 25 - 30 % le milieu se prend en gel et les mesures dilatométriques ne sont plus possibles.

Pour des conditions d'irradiation identiques, la réaction en milieu hétérogène est 2 à 3 fois plus rapide qu'en milieu homogène (figure 31).

Nous avons également irradié l'acétaldéhyde à -116° et 0° sous une intensité de $7,2 \cdot 10^{14}$ eV gr⁻¹ min⁻¹.

L'acétaldéhyde ne se polymérise pas à 0° , température qui dépasse vraisemblablement la température plafond de polymérisation.

La vitesse initiale de polymérisation à -116° est de 0,4 %/heure contre 0,25 - 0,30 %/heure à -78° .

L'énergie d'activation de polymérisation est donc négative et de l'ordre de - 0,5 Kc./mole entre -116° et -78° .

La vitesse de polymérisation est fortement diminuée lorsqu'on passe de la phase solide à la phase liquide.

Ainsi à -131° ($7,5^{\circ}$ au-dessous du point de fusion), la vitesse de polymérisation est de 12,6 %/heure contre 0,4 %/heure à -117° ($5,5^{\circ}$ au-dessus du P.F.) pour l'intensité $7,2 \cdot 10^{14}$ eV gr⁻¹ min⁻¹.

Action des inhibiteurs de polymérisation radicalaire.

Benzoquinone.

Nous avons irradié l'acétaldéhyde en présence de benzoquinone (10^{-5} mole/cm et $3 \cdot 10^{-4}$ mole/cm³) et constaté qu'il n'y avait pas formation de polymère au bout de 40 heures d'irradiation à une intensité de $7,2 \cdot 10^{14}$ eV gr⁻¹ min⁻¹.

Diphényl-picryl-hydrazyl.

Le DPPH à la concentration 10^{-6} mole/cm³ n'influe pas sensiblement sur la vitesse de polymérisation à -78° pour une intensité de $7,2 \cdot 10^{14}$ eV gr⁻¹ min⁻¹, comme le montre la figure 34, bien que ce réactif soit consommé par les radicaux libres formés.

Ainsi, pour une dose totale de $6,5 \cdot 10^{17}$ eV/gr, la consommation de DPPH à -78° est de $1,3 \cdot 10^{-7}$ mole/gr de monomère, ce qui correspond à un G (-DPPH) de 12.

A 18° la consommation de DPPH pour une même dose est de $2,2 \cdot 10^{-7}$ mole/gr de monomère, ce qui correspond à un G (-DPPH) de 21.

L'énergie d'activation d'interception des radicaux de l'acétaldéhyde par le DPPH serait donc de $+0,5$ Kc./mole environ. Une telle énergie d'activation d'interception se retrouve dans le cas d'autres composés organiques tels que le chlorure de méthylène (L. Bouby, communication privée).

La valeur donnée par l'expérience à 18° a été corrigée de la consommation spontanée du DPPH par l'acétaldéhyde à cette température. Cette correction n'est pas nécessaire pour les expériences à - 78°, parce que le DPPH ne réagit pas spontanément avec le monomère à cette température.

Essais d'amorçage photochimique.

Nous avons effectué deux essais d'irradiation ($\lambda = 3600 \text{ Å}$) de l'acétaldéhyde à - 78° en présence d'azo-bis-isobutyronitrile (conc. $8,6 \cdot 10^{-6}$ et $2,5 \cdot 10^{-5}$ moles/cm³) pendant 18 heures sans observer de polymérisation.

Par la suite, nous avons irradié le monomère avec une lampe à vapeur de mercure en présence de diacétyl ($\text{CH}_3\text{COCO CH}_3$) aux concentrations $2,6 \cdot 10^{-5}$ et $5,2 \cdot 10^{-5}$ moles/cm³ pendant 1 heure 1/2 et 3 heures. Nous avons obtenu ainsi des taux de conversion très faibles 0,2 à 0,5 % en haut polymère.

En irradiant dans les mêmes conditions l'acétaldéhyde pur (λ max. absorption = 2900 Å) pendant 5 heures, le taux de conversion n'est que de 0,3 %.

Ces rendements très faibles nous suggèrent que la polymérisation radicalaire de l'acétaldéhyde à - 80°, si elle existe, est probablement très lente.

Rappelons que Blacet et coll. [58, 59], Woolgar et Allmand [60] ont obtenu du polymère par irradiation U.V. de l'acétaldéhyde gazeux.

Mécanisme probable de la polymérisation.

L'inhibition de la polymérisation de l'acétaldéhyde par la benzoquinone n'est pas une preuve formelle d'une réaction radicalaire, puisque la polymérisation radiochimique de l'isobutène, qui est probablement ionique [74], est inhibée par ce réactif.

Par contre, le fait que le DPPH, tout en étant consommé, n'inhibe pas la polymérisation de l'acétaldéhyde liquide, semble prouver un mécanisme ionique.

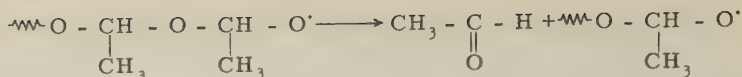
Un autre argument en faveur d'un mécanisme ionique est la comparaison entre l'énergie d'activation donnée par l'expérience ($-0,5$ Kc./mole) et celle que l'on peut évaluer pour une polymérisation radicalaire.

Les énergies d'activation de propagation E_p et de dépropagation E_d sont liées par la relation :

$$E_d = E_p - \Delta H \quad (1)$$

où ΔH est la chaleur de polymérisation.

Selon Delzenne et Smets [48], pour la réaction de dépropagation radicalaire :



$E_d = 18,8 \text{ Kc./mole.}$

ΔH n'est pas connue pour l'acétaldéhyde ⁽¹⁾ mais peut être évaluée à partir de la température plafond T_p de la polymérisation (voir chapitre I).

$$T_p = \frac{\Delta H}{\Delta S} \quad (2)$$

ΔS = entropie de polymérisation.

Dans le cas présent, T_p est voisin de 250°K (chapitre I) et pour les polymérisations en phase liquide, ΔS est de l'ordre de -20 à $-30 \text{ cal mole}^{-1} \text{ degré}^{-1}$.

En effet, nous avons vu au chapitre I que $\Delta S = R \log_e \frac{A_p}{A_d}(m)$, et l'on sait que pour les réactions de propagation $A_p = 10^5 - 10^7 \text{ litre mole}^{-1} \text{ sec}^{-1}$. [82] et pour les dépropagations $A_d = 10^{12} - 10^{13} \text{ sec}^{-1}$, (m) est la concentration du monomère égale à $19,5 \text{ moles/litre}$ pour l'acétaldéhyde à -80° .

Nous pouvons ainsi estimer que ΔH a une valeur comprise entre 5 et $7,5 \text{ Kc./mole}$ (relation 2).

La valeur inférieure nous paraît la plus vraisemblable car elle est proche de la chaleur d'hydratation de l'acétaldéhyde qui est $5,1 \text{ Kc./mole}$ [128] (ouverture de la double liaison $\text{C} = \text{O}$ avec formation de la liaison $-\text{O} - \text{C} - \text{O}-$ comme pour la polymérisation. Signalons que ce rapprochement a déjà été fait pour le formaldéhyde [17].

On peut donc prévoir, à partir de la relation (1), que E_p est de l'ordre de 13 Kc./mole , et donc que l'énergie d'activation globale :

$$E_g = E_p - 1/2 E_t$$

est au moins égale à 12 Kc./mole (E_t est très faible pour les réactions radicalaires [82], de l'ordre de 1 à 2 Kc./mole).

Une telle valeur de E_g est en contradiction avec la valeur $E_g = -0,5 \text{ Kc./mole}$ que l'expérience nous donne.

Aux basses températures, la contribution radicalaire, si elle existe, doit donc être faible par rapport à la contribution ionique de la polymérisation radiochimique de l'acétaldéhyde liquide. D'après ce que l'on sait sur la polymérisation de l'acétaldéhyde liquide [42, 46], il est plus probable que la polymérisation radiochimique soit cationique plutôt qu'anionique.

(1) Kargin et Kabanov [126 bis] estiment que pour l'acétaldéhyde $\Delta H = 0$, ce qui est contredit par les résultats des analyses thermiques et par le fait que ce monomère se polymérise à l'état liquide.

CHAPITRE V

PROPRIÉTÉS DES POLYMÈRES (1)

SPECTRE INFRA-ROUGE -

Les spectres infrarouges de nos polymères ont été étudiés entre les longueurs d'onde 2 et 12 μ au moyen d'un spectrographe Perkin Elmer.

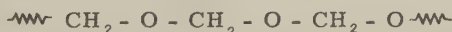
Le spectre du polyformaldéhyde (figure 32) possède les bandes caractéristiques des groupements suivants [129] :

$$\text{CH} : \approx 3,34 \text{ et } 3,41 \mu$$

$$\text{CH}_2 : = 6,8 ; 7,2 \text{ et } 8,1 \mu$$

$$\text{C} - \text{O} : = 9,05 ; 10,7 ; 11 \mu$$

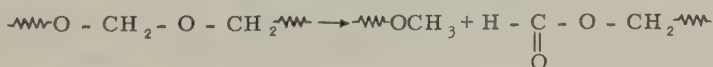
ce qui prouve bien sa structure polyacétal [12] :



Les bandes caractéristiques des groupements OH (2,8 μ) et C = O (5,7 μ) sont extrêmement faibles pour des films de polymère comprimés à froid. Il n'est pas sûr que leur présence provienne des centres actifs initiateurs.

La bande OH proviendrait plus vraisemblablement de l'eau adsorbée par le polymère et la bande C = O de traces de formaldéhyde monomère.

Pour des échantillons comprimés à chaud, la bande C = O devient importante ; elle résulterait sans doute de la réaction de dégradation.



Le spectre infrarouge du polyacétaldéhyde est identique à celui décrit par Sutherland et Philpots [130] et par Novack et Whalley [51].

Ce spectre possède les bandes caractéristiques des groupements suivants (figure 32) :

(1) Les propriétés des polymères que nous avons préparés ont été principalement étudiées au CERCHAR. Nous adressons nos remerciements à M. Fleureau pour les mesures à la thermobalance, à Mlle Durif pour les diagrammes de rayons X et à M. Alexanian pour les spectres infrarouges de nos polymères.

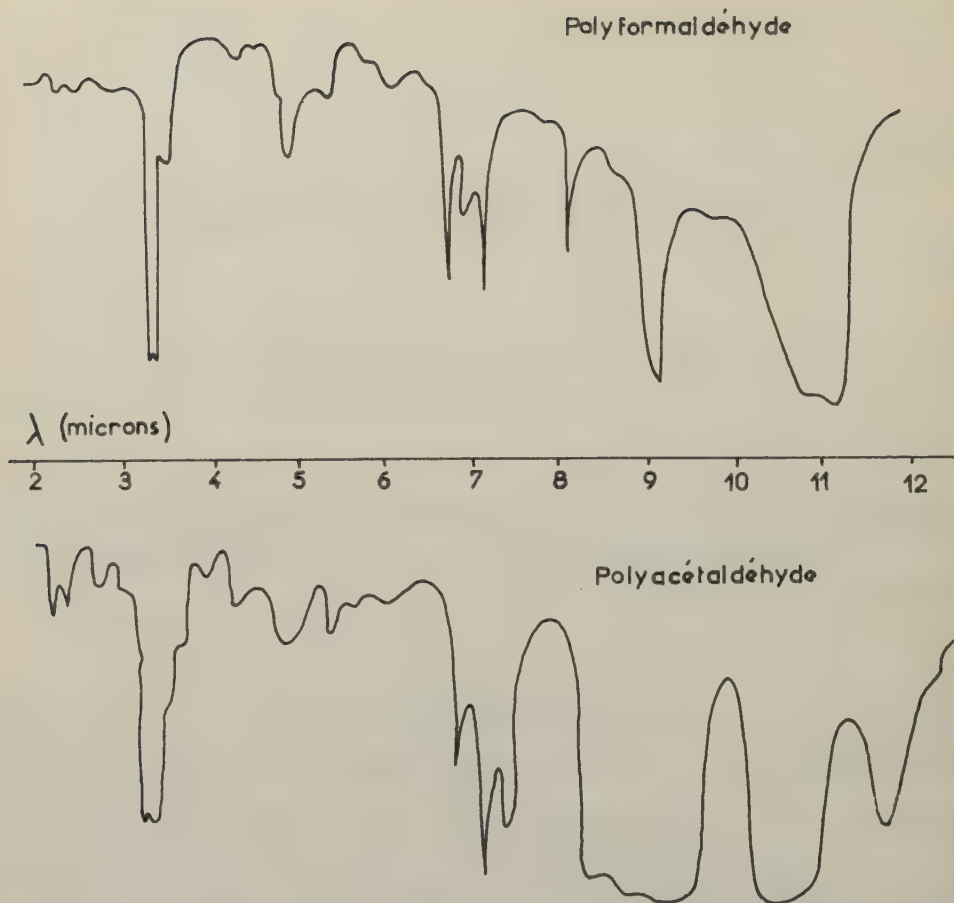


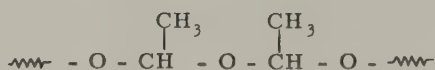
Figure 32 - Spectres infrarouges.

CH : = 3,5 μ ; 7,5 μ

CH₃ : = 7,25 μ ; 8,45 μ

C - O : = 8,85 μ ; 10,7 μ

Le polyacétaldéhyde que nous avons obtenu correspond donc bien à la structure acétal :



proposée par Staudinger [131] pour le polyacétaldéhyde préparé par la méthode de Letort [13] et Travers [14].

DIAGRAMMES DE RAYONS X -

La figure 33 représente le diagramme de rayons X du polyformaldéhyde et du polyacétaldéhyde.

L'intensité du rayonnement diffracté est portée en fonction de l'angle de diffraction 2θ .

Les distances réticulaires d correspondant aux maxima d'intensité sont déterminées à partir de la relation de Bragg :

$$d = \frac{\lambda}{2 \sin \theta}$$

où λ est la longueur d'onde du rayonnement X utilisé, dans le cas présent $1,54 \text{ \AA}$ (raie K_α du cuivre).

Pour le polyformaldéhyde on trouve ainsi les distances réticulaires $3,9 \text{ \AA}$, $2,6 \text{ \AA}$, $1,89 \text{ \AA}$ qui indiquent une structure analogue aux polyoxyméthylènes obtenus par d'autres procédés [132].

Le rapport de la hauteur à la largeur des raies est l'indice d'un taux de cristallinité important [133]. Le diagramme de rayons X du polyacétaldéhyde est celui d'un polymère amorphe. Les distances réticulaires correspondant aux maxima d'intensité sont $3,9$ et $7,2 \text{ \AA}$ comme pour le polymère formé à la fusion par polymérisation cationique [33].

Le diagramme de rayons X du polyacétaldéhyde isotactique, obtenu par catalyse anionique, indique les mêmes distances réticulaires que pour le polymère obtenu par catalyse cationique ou par irradiation, cependant le rapport de la largeur à la hauteur des raies indique un plus fort taux de cristallinité (figure 36).

DECOMPOSITION THERMIQUE DU POLYFORMALDEHYDE -

La stabilité à la chaleur du polyformaldéhyde est mesurée généralement par la vitesse de la vitesse de décomposition du polymère fondu à 222° [134].

Cette vitesse de décomposition est mesurée soit à partir du volume gazeux de monomère dégagé [134], soit par la perte de poids de l'échantillon. C'est cette dernière méthode que nous avons utilisée.

A cet effet, 30 à 40 mgr de polymère contenus dans un petit tube sont chauffés pendant 10 min. à 222° dans un doigt de gant plongeant dans la vapeur de salicylate de méthyle.

Les résultats obtenus pour des échantillons préparés dans les conditions les plus diverses sont donnés dans le tableau de la page suivante.

Ces résultats indiquent le peu d'influence de la dose et de la température d'irradiation sur la stabilité des polymères. On sait que la décomposition des polyoxyméthylènes s'effectue principalement à partir des groupes terminaux et dépend donc du poids moléculaire des polymères. Les résultats que nous venons d'exposer recourent donc les mesures des viscosités inhérentes qui, ainsi que nous l'avons vu, sont pratiquement indépendantes des conditions d'irradiation dans un grand intervalle de températures et de doses.

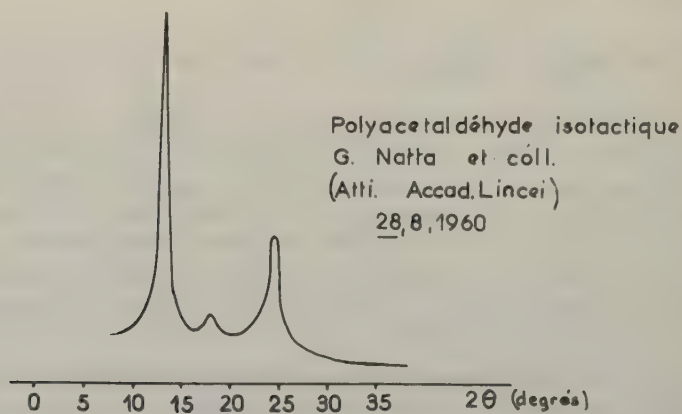
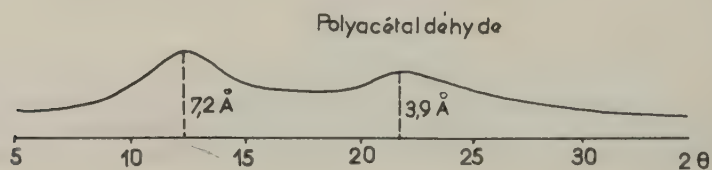
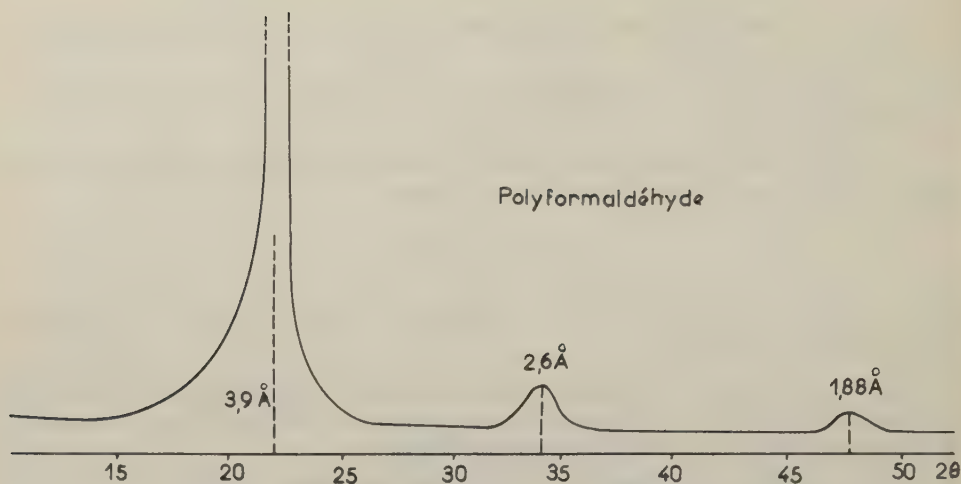


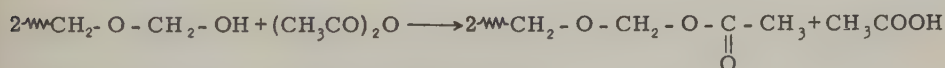
Figure 33 - Diagrammes de rayon X.

Tableau XVI

Conditions de préparation du polymère		Vitesse initiale de dépolymérisation % min.
Température d'irradiation	Dose	
- 196°	2,3 10 ¹⁶	2,2
"	4 10 ¹⁶	1,8
"	6,8 10 ¹⁶	1,7
"	6,8 10 ¹⁶ (+5 % benzoquinone)	0,5
"	4,8 10 ¹⁷	2,2
"	2,6 10 ¹⁸	2,4
"	5,2 10 ¹⁸	3,2
"	5,2 10 ¹⁸ (même produit après acétylation)	1,3
131°	3,8 10 ¹⁵	2,3
"	1,13 10 ¹⁶	2,3
"	3,8 10 ¹⁶	2
"	8,1 10 ¹⁷	2

La stabilité du polymère est améliorée par addition de benzoquinone et par acétylation. La benzoquinone retarde la décomposition en tant qu'inhibiteur de réaction radicalaire. L'action stabilisante de l'acétylation (voir figure 34) s'explique moins bien.

En effet les travaux de Staudinger et coll. ont montré que l'instabilité des polyoxyméthylènes provenait des -OH terminaux que l'on peut bloquer par acétylation.



Il n'est pas certain que les polymères créés par irradiation possèdent les groupes -OH nécessaires à cette stabilisation. Il est par contre possible, étant donné que l'acétylation se fait à chaud, que ce traitement agisse simplement en détruisant les fractions les plus instables du polymère, c'est-à-dire les chaînes les plus courtes, et améliore la stabilité moyenne.

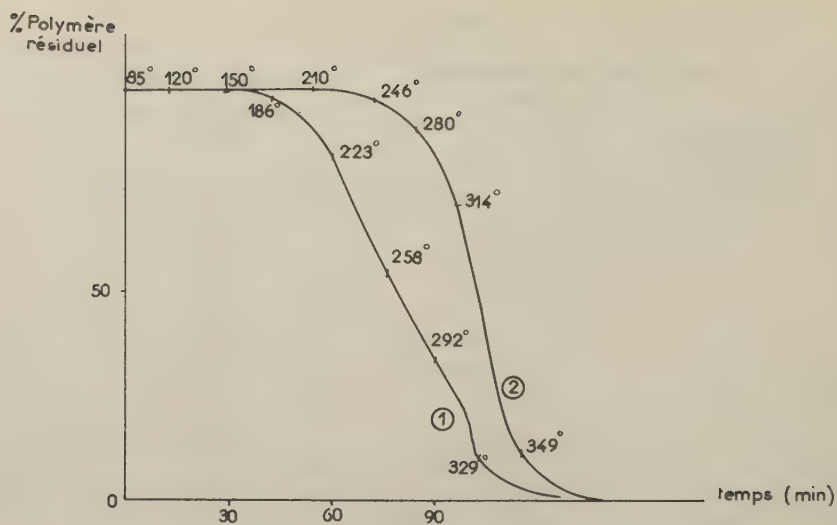


Figure 34 - Courbes de décomposition du polyformaldéhyde mesurées à la thermobalance ($\frac{dT}{dt} \sim 2^\circ/\text{min}$)

courbe 1 polymère non acétylé

courbe 2 polymère non acétylé

CONCLUSION

Au cours du travail que nous avons exposé, nous avons étudié la polymérisation du formaldéhyde et de l'acétaldéhyde initiée par les rayons X et γ .

Cette étude a été faite principalement aux basses températures, comprises généralement entre -196° et -78° pour le formaldéhyde, parce qu'il se polymérise thermiquement aux températures ordinaires, pour l'acétaldéhyde parce qu'il ne se polymérise pas ou très lentement à ces températures.

Nous nous sommes particulièrement intéressé à la polymérisation de ces monomères à l'état solide.

La seule mesure des taux de conversion nous a paru insuffisante pour interpréter les phénomènes observés, nous avons donc utilisé parallèlement l'analyse thermique et la résonance paramagnétique électronique.

L'analyse thermique nous a permis de prouver que le formaldéhyde est capable de se polymériser dès -196° à une vitesse appréciable, tandis que l'acétaldéhyde ne semble se polymériser qu'à partir de -150° , soit 25° environ au-dessous du point de fusion.

La vitesse de polymérisation de ces monomères en phase solide paraît être exceptionnellement élevée par rapport aux autres monomères étudiés jusqu'à présent.

Etant donné la faible conductibilité thermique du milieu, la chaleur dégagée par la réaction peut, dans certains cas, ne pas être évacuée aussi vite qu'elle n'est produite, il en résulte une accélération brutale de la réaction.

Nous avons interprété ce phénomène à partir de la théorie des explosions thermiques de Semenov [104] et Frank-Kamenetzky [105]. L'application de cette théorie à nos expériences nous a donné une méthode simple de détermination des énergies d'activation.

Les expériences de résonance paramagnétique électronique (R.P.E.) effectuées après irradiation à -196° nous ont indiqué que les radicaux primaires issus de la radiolyse du formaldéhyde (radical $\text{HC}^{\cdot} = \text{O}$) et de l'acétaldéhyde réagissent dès -196° avec ces monomères. L'interprétation qui nous a paru la plus vraisemblable est l'addition sur la double liaison $\text{C} = \text{O}$. Il n'est évidemment pas possible de savoir, à l'aide de la R.P.E., si cette addition s'effectue seulement au premier stade ou se propage par une réaction de polymérisation.

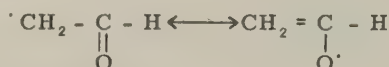
Le problème du mécanisme réactionnel n'est donc pas encore résolu pour ces réactions en phase solide.

Il est cependant vraisemblable que les centres actifs de longue durée de vie responsables du post-effet soient des radicaux libres. Les centres labiles, tels que les ions ou les molécules excitées, ne provoqueraient une polymérisation que pendant l'irradiation.

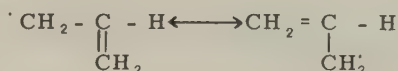
Pour le formaldéhyde et l'acétaldéhyde, le passage de la phase solide à la phase liquide entraîne une diminution importante de la vitesse de polymérisation explicable par une orientation moins favorable des molécules et par une diminution de la durée de vie des centres actifs.

Les résultats des essais d'amorçage photochimique, l'action des inhibiteurs de réactions radicalaires, ainsi que les valeurs obtenues pour les énergies d'activation nous suggèrent qu'en phase liquide la contribution d'un mécanisme radicalaire à la polymérisation est plus importante pour le formaldéhyde que pour l'acétaldéhyde, sans que l'on puisse toutefois préciser son importance exacte.

Il serait intéressant de comparer le mécanisme de polymérisation des aldéhydes à celui des α -oléfines. En effet, dans ces deux séries l'aptitude à se polymériser par voie radicalaire semble diminuer lorsqu'on passe du premier terme au second. Peut-être se forme-t-il pour l'acétaldéhyde comme pour le propylène un radical qui, stabilisé par résonance, ne peut propager la réaction, par exemple :



par analogie avec :



BIBLIOGRAPHIE

- [1] F.L. HOPWOOD, J.T. PHILLIPS - Proc. Physic. Soc. 50, 438, (1938).
- [2] F. JOLIOT - Br. Fr. 966 760 (1940).
- [3] H. STAUDINGER - Ber. deutsch Chem. Ges. 53, 1073, (1920).
- [4] H.S. TAYLOR, W.H. JONES - J. Am. Chem. Soc. 52, 1111, (1930).
- [5] W. CHALMERS - J. Am. Chem. Soc. 56, 912 (1934).
- [6] F.C. WITHMORE - Ind. Eng. Chem. 26, 94, (1934).
- [7] F.S. DAINTON - Nature 160, 268, (1947). J. Phys. and colloïd. Chem. 52, 490, (1948).
- [8] A. CHAPIRO, C. COUSIN, Y. LANDLER, M. MAGAT - Rec. Trav. Chim. 68, 1037, (1949).
- [9] A. CHAPIRO - J. Chim. Phys. 47, 747 (1950).
- [10] W.H. SEITZER, R.H. GOEKERMANN, A.V. TOBOLSKY - J. Am. Chem. Soc. 75, 755 (1953).
- [11] D.S. BALLANTINE, P. COLOMBO, A. GLINES, B. MANOWITZ - Chem. Eng. Progr. 50, 267, (1954).
- [12] H. STAUDINGER - Die Hochmolekularen Organischen Verbindungen (Springer, Berlin, 1932).
- [13] M. LETORT - Comptes Rendus 202, 767, (1936).
- [14] W.M. TRAVERS - Trans. Far. Soc. 32, 246, (1936).
- [15] J.C. Mac LENNAN, W.L. PATRICK - Canad. Jour. Res. 5, 470, (1931).
- [16] J.C. BEVINGTON - Quaterly Review 6, No 2, 141 (1952).
- [17] J.F. WALKER - "Formaldéhyde" (Reinhold, New-York, 1953).
- [18] E.A. PRUDHOMME - Br. U.S. 2 121 981 (1938).
- [19] S.A. BALEZIN, J. OBSHCHEI KHIM - 17, 2288 (1945).
- [20] C.E. SCHWEITZER, R.N. Mc. DONALD, J.O. PUNDERSON - J. Appl. Polymer Sci. I No 2, 158, (1959).
- [21] W. KERN, H. CHERDRON, V. JAACKS - Angew. Chem. 73, No 6, 177, (1961).
- [22] J.F. WALKER - J. Am. Chem. Soc. 55, 2821, (1933).
- [23] R.N. Mac DONALD (Du Pont de Nemours) - Br. U.S. 2768994 (1956).

- [24] W.P. LANGSDORF, G.S. STAMATOFF - Br. Brit. 766.629.
- [25] F.C. STARR (Du Pont de Nemours) - Br. U.S. 2734889.
- [26] J.E. CARRUTHERS, R.G.W. NORRISH - Trans. Far. Soc. 32, 195, (1936).
- [27] J. LOBERING, A. FLEISCHMANN - Ber. 70, 1713 (1937).
J. LOBERING, K.P. JUNG - Monatsch. 70, 281, (1937).
- [28] J.E. BEVINGTON, R.G.W. NORRISH - Proc. Roy. Soc. 205, 516 (1951).
- [29] Z. MACHACEK, J. MEJZLIK, J. PAC - Actes du Symposium Chim. Macromol., Moscou 1960, 2ème section, page 253.
- [30] R. SPENCE - J. Chem. Soc. 1193, (1933).
- [31] C.H. BAMFORD, W.G. BARB, A.D. JENKINS, P.F. ONYON - The Kinetics of vinyl polymerization by radical mechanisms (Butterworth, Londres 1958).
- [32] S. OKAMURA, S. NAKASHIRO, K. HAYASHI, I. SAKURADA - Isotopes and Radiations (Japon) 3, 242, (1960).
S. OKAMURA, K. HAYASHI - J. Chim. Phys. (à paraître).
- [33] Sumitomo Chemical Company, Japanese Association for Radiation Research on polymers, Br. Belge 600656, (1960).
- [34] W. KERN, V. JAACKS - J. Polymer Sci. 48, 399, (1960).
- [35] S. OKAMURA, K. HAYASHI, A. KITANISHI, Y. NAKAMURA - Isot. and Rad. (Japon) 3, 346, (1960).
- [36] M. LETORT, X. DUVAL - Comptes Rendus 216, 58, (1943).
" " 216, 608, (1943).
- [37] H.A. RIGBY, C.J. DANBY, C.N. HINSHELWOOD - J. Chem. Soc. 234 (1948).
- [38] J.C. BEVINGTON, R.G.W. NORRISH - Proc. Roy. Soc. 196, 363, (1949).
- [39] M. LETORT, X. DUVAL, Y. ROLLIN - Comptes Rendus 224, 50, (1947).
- [40] M. LETORT, J. PETRY - Comptes Rendus 231, 519, (1950).
" " 231, 545, (1950).
J. Chim. Phys. 48, 594, (1951).
- [41] J. PETRY - Thèse Nancy 1951.
- [42] P. MATHIS - Thèse Nancy 1954.
- [43] M. LETORT, P. MATHIS - Comptes Rendus 241, 651, (1955).
" " 241, 1765, (1955).
" " 242, 371, (1956).
- [44] M. LETORT, A.J. RICHARD - Comptes Rendus 240, 86, (1955). J. Chim. Phys. 57, 752, (1960).
- [45] M. LETORT, P. MATHIS - Comptes Rendus 249, 274, (1959).
- [46] J. FURUKAWA, T. TSURUTA, T. SAEGUSA, H. FUJII, T. TATANO - J. Polymer Sci. 36, 546, (1959). Makromol. Chem. 33, 32, (1959).

- [47] Consortium für Elektrochemische Industrie Br. Fr. 1241, 979, (1960).
- [48] G. DELZENNE, G. SMETS - Makromol. Chem. 22, No 18, 82, (1956),
23, No 1, 16, (1957).
- [49] F.S. DANTON, K.J. IVIN - Nature 162, 705, (1948).
- [50] F.S. DANTON, K.J. IVIN - Trans. Far. Soc. 46, 331, (1950).
- [51] A. NOVAK, E. WHALLEY - Canad. J. Chem. 37, 1719, (1959).
- [52] P.W. BRIDGMAN, J.B. CONANT - Proc. Nat. Acad. Sci. 15, 680,
(1929).
- [53] J.B. CONANT, C.O. TONGBERG - J. Am. Chem. Soc. 52, 1659, (1930).
- [54] J.B. CONANT, W.B. PETERSON - J. Am. Chem. Soc. 54, 628, (1932).
- [55] V.M. JOULINE, M.G. GONIKBERG - Visokomolek. Soedin. 3, No 2,
262, (1961).
Visokomolek. Soedin. 3, No 2, 268, (1961).
- [56] M.G. GONIKBERG - V.M. JOULINE, B.S. ELIANOV - Doklady A.N.
S.S.S.R. 132, No 2, 353, (1960).
- [57] E.M. BOWEN - J. Chem. Soc. 128, 1607, (1926).
- [58] F.E. BLACET, P.A. LEIGHTON - J. Am. Chem. Soc. 55, 1766, (1933).
- [59] F.E. BLACET, W.J. BLAEDEL - J. Am. Chem. Soc. 62, 2052, (1940).
- [60] C.W. WOOLGAR, A.J. ALLMAND - Trans. Far. Soc. 39, 220, (1943).
- [61] T.M. SUGDEN, W.C. PRICE - Trans. Far. Soc. 44, 116-23, (1948).
- [62] DU PONT DE NEMOURS - Br. Belge 580 553 (1959).
- [63] G. NATTA, G. MAZZANTI, P. CORRADINI, P. CHINI, I.W. BASSI -
Atti Accad. Nazion. Lincei, série 8, vol. 28, 8, (1960).
- [64] O. VOGL - J. Polymer Sci. 46, 261, (1960).
- [65] J. FURUKAWA, T. SAEGUSA, H. FUJII - Makromol. Chem. 44, 398,
(1961).
- [66] M. BURTON - Actions chimiques et biologiques des radiations, 3ème sé-
rie, page 12, (Masson, Paris 1958).
- [67] H.S. MASSEY - Disc. Far. Soc. 12, 24, (1952).
- [68] A.H. SAMUEL, J.L. MAGEE - J. Chem. Physics 21, 1080, (1953).
- [69] M. MAGAT - Makromol. Chem. 35, No 2, 159, (1960).
- [70] A.G. EVANS, G.W. MEADOWS - J. Polymer Sci. 4, 372, (1949).
- [71] M. MAGAT - Coll. Czechoslov. Chem. Comm. 22, 141, (1957).
- [72] R. WORRAL, S.H. PINNER - J. Polymer Sci. 34, 229, (1959).
- [73] A.S. HOFFMAN - J. Polymer Sci. 34, 241, (1959).
- [74] F.S. DANTON, E. COLLINSON, A. GILLIS - J. Phys. Chem. 63, 909,
(1959).
- [75] A. CHARLESBY, S.H. PINNER, R. WORRAL - Proc. Roy. Soc. 259,
386, (1960).

- [76] F.L. DALTON, G. GLAWITSCH, R. ROBERTS - Polymer 2, No 4, 419, (1961).
- [77] A. CHAPIRO, V. STANNET - J. Chim. Phys. 56, 830, (1959).
- [78] S. OKAMURA, T. HIGOSHIMURA, S. FUTAMI - Isot. and Rad.(Japon) 1, 216, (1958).
- [79] W.S. ANDERSON - J. Physic. Chem. 63, 765, (1959).
- [80] W.J. BURLANT, D.H. GREEN - J. Polymer Sci. 31, 227, (1958).
- [81] J. GROSMANGIN - Communication privée.
- [82] F.S. DAINTON - Chain Reactions (Methuen, Londres 1956).
- [83] D.C. PEPPER - Coll. Czechoslov. Chem. Comm. 22, 219, (1957).
- [84] K. VESELY - Actes Symposium Chim. Macromoléc., Moscou 1960, Section 2, page 262.
- [85] M. MAGAT - J. Polymer Sci. 48, 379, (1960).
- [86] E. LAWTON, W. GRUBB, J. BALWIT - J. Polymer Sci. 19, 455, (1956).
- [87] A. RESTAINO, R. MESROBIAN, H. MORAWETZ, D. BALLANTINE, G. DIENES, D. METZ - J. Am. Chem. Soc. 78, 2939, (1956).
- [88] B. BAYSAL, P. COLOMBO, G. ADLER, D. BALLANTINE - J. Polymer Sci. 44, 117, (1960).
- [89] H. MORAWETZ, T. FADNER - Makromol. Chem. 34, 162, (1959).
- [90] R. SCHULZ, G. RENNER, A. HENGLEIN, W. KERN - Makromol. Chem. 12, 20, (1954).
- [91] Y. AMAGI - Thèse, Paris 1961.
A. CHAPIRO, Y. AMAGI - J. Chim. Phys. (à paraître).
- [92] V.S. PCHEJETSKY, V.A. KARGIN, N.A. BAKH - Visokomolek. Soedin. 6, 925, (1961).
- [93] A. CHAPIRO, M. MAGAT, J. SEBBAN, P. WAHL - Symposium Chim. Macromoléc. Milan-Turin 1954, supplément à la Ricerca Scientifica, p. 73, (1955).
- [94] C.H. BAMFORD, A.D. JENKINS, J.C. WARD - Nature 186, 713, (1960).
J. Polymer Sci. 48, 37, (1960).
- [95] D.J.E. INGRAM - Free Radicals as studied by Electron Spin Resonance (Butterworth, Londres 1958).
- [96] R. BENSASSON, R. MARX - J. Polymer Sci. 48, 53, (1960). J. Chim. Phys. 57, 673, (1960).
- [97] M. BODARD - Communication privée.
- [98] R. BENSASSON, K. LEIBLER, R. MARX - Bull. Ampère 9ème année fascicule spécial, p. 303, (1960).
- [99] F.A. BOVEY, R.C. WANDS - J. Polymer Sci. 14, 113, (1954).
- [100] M. MUTHANA, H. MARK - J. Polymer Sci. 4, 91, (1949).
- [101] A. CHAPIRO, M. COTTIN, M. HAISSINSKY, M. MAGAT, C. VERMEIL, J. Phys. Radium 14, 687, (1953).

- [102] Y. CAUCHOIS, H. BRUCK, P. EHINGER, A. GAZAI, M. BOIVIN - J. Phys. Radium 20, 1107, (1959).
- [103] Y. TSUDA, J. POLYMER - Sci. 49, 369, (1961).
- [104] N.N. SEMENOV - Z. Physik. Chem. 48, 571, (1928). Chemical Kinetics and chain reactions (Oxford Univ. Press, Londres 1935).
- [105] D.A. FRANK-KAMENETZKY - Diffusion and heat exchange in chemical Kinetics (Princeton Univ. Press, N.Y. 1956).
- [106] CHAMBRE - J. Chem. Physics 20, 1795, (1952).
- [107] P.H. THOMAS - Trans. Far. Soc. 54, 60, (1958).
- [108] P. GRAY, M.J. HARPER - Trans. Far. Soc. 55, 581, (1959).
- [109] A.G. MERJANOV - Doklady A.N. S.S.S.R. 140, No 3, 637 (1961).
- [110] E.K. RIDEAL, A.J. ROBERTSON - Proc. Roy. Soc. 195, 135, (1948).
- [111] R. MARX, M. BRUMA - Archive des Sciences Colloque Ampère, 2, 136, (1958).
- [112] R.S. ALGER, T.H. ANDERSON, L.A. WEBBS - J. Chem. Phys. vol. III, 694, (1959).
- [113] R. MARX, C. CHACHATY - J. Chim. Phys. 58, 527, (1961).
- [114] E.L. COCHRAN, F.J. ADRIAN - Actes du Symposium International sur les radicaux libres, Uppsala 1960, Communic. No 12.
- [115] W. GORDY, W.B. ARD, H. SHIELDS - Proc. Natl. Acad. Sci. 41, 983, (1955).
- [116] I. MIYAGAWA, W. GORDY - J. Am. Chem. Soc. 83, 1036, (1961).
- [117] Yu. D. TSVETSKOV, Yu. N. MOLINE, V.V. VOEVODSKY - Visokomolek. Soedin. 1, No 12, 1808, (1959).
- [118] A.L. BUTCHALENKO, M.B. NEIMAN - Visokomolek. Soedin. 3, No 8, 1285, (1961).
- [119] L.E. LYONS - J. Chem. Soc. 5001, (1957).
- [120] D.R. KEARNS, M. CALVIN - J. Chem. Phys. 34, 2026, (1961).
- [121] A. CHAPIRO, V. STANNET - J. Chim. Phys. 57, 35, (1960).
- [122] A. KEKULE - Ber. 25, 2435, (1892).
- [123] T. ODIAN - Nucleonics, p. 185, Nov. 1960.
- [124] A.E. BARKDOLL, R.N. Mac DONALD - Br. U.S. 2775570 (1956).
- [125] W.G. SCHNEIDER, H.J. BERNSTEIN - Trans. Far. Soc. 52, 13,
- [126] M.S. MATHESON - Nucleonics, p. 57, oct. 1961.
- [126 bis] V.A. KARGIN, V.A. KABANOV - Doklady AN. SSSR 134, 5, (1960).
- [127] G.M. BURNETT - Mechanism of Polymer reactions, p. 385 Interscience, New-York, 1954).
- [128] R.P. BELL, J.C. CLUNIE - Trans. Far. Soc. 48, 439, (1952).
- [129] A. NOVAK, E. WHALLEY - Trans. Far. Soc. 55, 1484, (1959).
- [130] G.B. SUTHERLAND, A.R. PHILPOTS, G.H. TWIG - Nature 157, 267, (1946).

- [131] H. STAUDINGER - Trans. Far. Soc. 32, 249, (1936).
- [132] E. SAUTER, Z. Physik. Chem. A 126, 435, (1927).
- [133] C.F. HAMMER, T.A. KOCH, J.F. WHITNEY - J. Appl. Polymer Sci. 1, No 2, 169, (1959).
- [134] F.C. STARR, W.P. LANGSDORF, G.S. STAMATOFF - Du Pont de Nemours, Br. Fr. 1 131 935 (1956).

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

POLYMERISATIONS CONTROLEES PAR DIFFUSION

Vu et approuvé
Paris, le 9 mai 1962
Le Doyen de la Faculté des Sciences,
Marc ZAMANSKY

Vu
et Permis d'imprimer
Le Recteur de l'Académie
de Paris,
Jean ROCHE

IMP. LOUIS-JEAN — GAP

Dépôt légal n° 105 — 1963

